

PA<sup>2</sup>NT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION  
(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner  
US Department of Commerce  
United States Patent and Trademark  
Office, PCT  
2011 South Clark Place Room  
CP2/5C24  
Arlington, VA 22202  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing:

07 December 2000 (07.12.00)

International application No.:

PCT/EP00/04696

Applicant's or agent's file reference:

H 33 512

International filing date:

24 May 2000 (24.05.00)

Priority date:

27 May 1999 (27.05.99)

Applicant:

BOSCH, Werner et al

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:

05 October 2000 (05.10.00)

in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election  was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer:

J. Zahra  
Telephone No.: (41-22) 338.83.38

Translation

ATENT COOPERATION TREA

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

5

Applicant's or agent's file reference <b>H 33 512</b>	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. <b>PCT/EP00/04696</b>	International filing date (day/month/year) <b>24 May 2000 (24.05.00)</b>	Priority date (day/month/year) <b>27 May 1999 (27.05.99)</b>
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC <b>C08L 75/04</b>		
Applicant <b>E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY</b>		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>6</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of <u>2</u> sheets.</p>																	
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <table> <tr> <td>I <input checked="" type="checkbox"/></td> <td>Basis of the report</td> </tr> <tr> <td>II <input type="checkbox"/></td> <td>Priority</td> </tr> <tr> <td>III <input type="checkbox"/></td> <td>Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</td> </tr> <tr> <td>IV <input type="checkbox"/></td> <td>Lack of unity of invention</td> </tr> <tr> <td>V <input checked="" type="checkbox"/></td> <td>Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</td> </tr> <tr> <td>VI <input type="checkbox"/></td> <td>Certain documents cited</td> </tr> <tr> <td>VII <input type="checkbox"/></td> <td>Certain defects in the international application</td> </tr> <tr> <td>VIII <input checked="" type="checkbox"/></td> <td>Certain observations on the international application</td> </tr> </table>		I <input checked="" type="checkbox"/>	Basis of the report	II <input type="checkbox"/>	Priority	III <input type="checkbox"/>	Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability	IV <input type="checkbox"/>	Lack of unity of invention	V <input checked="" type="checkbox"/>	Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement	VI <input type="checkbox"/>	Certain documents cited	VII <input type="checkbox"/>	Certain defects in the international application	VIII <input checked="" type="checkbox"/>	Certain observations on the international application
I <input checked="" type="checkbox"/>	Basis of the report																
II <input type="checkbox"/>	Priority																
III <input type="checkbox"/>	Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability																
IV <input type="checkbox"/>	Lack of unity of invention																
V <input checked="" type="checkbox"/>	Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement																
VI <input type="checkbox"/>	Certain documents cited																
VII <input type="checkbox"/>	Certain defects in the international application																
VIII <input checked="" type="checkbox"/>	Certain observations on the international application																

Date of submission of the demand <b>05 October 2000 (05.10.00)</b>	Date of completion of this report <b>07 August 2001 (07.08.2001)</b>
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**

International application No.

PCT/EP00/04696

**I. Basis of the report**

1. This report has been drawn on the basis of (Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.):

 the international application as originally filed. the description, pages 1-3, as originally filed,

pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,

pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,

pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

 the claims, Nos. 1-11, as originally filed,

Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,

Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,

Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,

Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

 the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_, as originally filed,

sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,

sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,

sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

 the description, pages \_\_\_\_\_ the claims, Nos. \_\_\_\_\_ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3.  This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

Amendments made in accordance with Rule 70.2(c) are indicated in the following table:

Amendment	Character of Amendment	Effect on the International Application
Amendment 1	Amendment 1	Amendment 1
Amendment 2	Amendment 2	Amendment 2
Amendment 3	Amendment 3	Amendment 3
Amendment 4	Amendment 4	Amendment 4
Amendment 5	Amendment 5	Amendment 5
Amendment 6	Amendment 6	Amendment 6
Amendment 7	Amendment 7	Amendment 7
Amendment 8	Amendment 8	Amendment 8
Amendment 9	Amendment 9	Amendment 9
Amendment 10	Amendment 10	Amendment 10
Amendment 11	Amendment 11	Amendment 11
Amendment 12	Amendment 12	Amendment 12
Amendment 13	Amendment 13	Amendment 13
Amendment 14	Amendment 14	Amendment 14
Amendment 15	Amendment 15	Amendment 15
Amendment 16	Amendment 16	Amendment 16
Amendment 17	Amendment 17	Amendment 17
Amendment 18	Amendment 18	Amendment 18
Amendment 19	Amendment 19	Amendment 19
Amendment 20	Amendment 20	Amendment 20
Amendment 21	Amendment 21	Amendment 21
Amendment 22	Amendment 22	Amendment 22
Amendment 23	Amendment 23	Amendment 23
Amendment 24	Amendment 24	Amendment 24
Amendment 25	Amendment 25	Amendment 25
Amendment 26	Amendment 26	Amendment 26
Amendment 27	Amendment 27	Amendment 27
Amendment 28	Amendment 28	Amendment 28
Amendment 29	Amendment 29	Amendment 29
Amendment 30	Amendment 30	Amendment 30
Amendment 31	Amendment 31	Amendment 31
Amendment 32	Amendment 32	Amendment 32
Amendment 33	Amendment 33	Amendment 33
Amendment 34	Amendment 34	Amendment 34
Amendment 35	Amendment 35	Amendment 35
Amendment 36	Amendment 36	Amendment 36
Amendment 37	Amendment 37	Amendment 37
Amendment 38	Amendment 38	Amendment 38
Amendment 39	Amendment 39	Amendment 39
Amendment 40	Amendment 40	Amendment 40
Amendment 41	Amendment 41	Amendment 41
Amendment 42	Amendment 42	Amendment 42
Amendment 43	Amendment 43	Amendment 43
Amendment 44	Amendment 44	Amendment 44
Amendment 45	Amendment 45	Amendment 45
Amendment 46	Amendment 46	Amendment 46
Amendment 47	Amendment 47	Amendment 47
Amendment 48	Amendment 48	Amendment 48
Amendment 49	Amendment 49	Amendment 49
Amendment 50	Amendment 50	Amendment 50
Amendment 51	Amendment 51	Amendment 51
Amendment 52	Amendment 52	Amendment 52
Amendment 53	Amendment 53	Amendment 53
Amendment 54	Amendment 54	Amendment 54
Amendment 55	Amendment 55	Amendment 55
Amendment 56	Amendment 56	Amendment 56
Amendment 57	Amendment 57	Amendment 57
Amendment 58	Amendment 58	Amendment 58
Amendment 59	Amendment 59	Amendment 59
Amendment 60	Amendment 60	Amendment 60
Amendment 61	Amendment 61	Amendment 61
Amendment 62	Amendment 62	Amendment 62
Amendment 63	Amendment 63	Amendment 63
Amendment 64	Amendment 64	Amendment 64
Amendment 65	Amendment 65	Amendment 65
Amendment 66	Amendment 66	Amendment 66
Amendment 67	Amendment 67	Amendment 67
Amendment 68	Amendment 68	Amendment 68
Amendment 69	Amendment 69	Amendment 69
Amendment 70	Amendment 70	Amendment 70
Amendment 71	Amendment 71	Amendment 71
Amendment 72	Amendment 72	Amendment 72
Amendment 73	Amendment 73	Amendment 73
Amendment 74	Amendment 74	Amendment 74
Amendment 75	Amendment 75	Amendment 75
Amendment 76	Amendment 76	Amendment 76
Amendment 77	Amendment 77	Amendment 77
Amendment 78	Amendment 78	Amendment 78
Amendment 79	Amendment 79	Amendment 79
Amendment 80	Amendment 80	Amendment 80
Amendment 81	Amendment 81	Amendment 81
Amendment 82	Amendment 82	Amendment 82
Amendment 83	Amendment 83	Amendment 83
Amendment 84	Amendment 84	Amendment 84
Amendment 85	Amendment 85	Amendment 85
Amendment 86	Amendment 86	Amendment 86
Amendment 87	Amendment 87	Amendment 87
Amendment 88	Amendment 88	Amendment 88
Amendment 89	Amendment 89	Amendment 89
Amendment 90	Amendment 90	Amendment 90
Amendment 91	Amendment 91	Amendment 91
Amendment 92	Amendment 92	Amendment 92
Amendment 93	Amendment 93	Amendment 93
Amendment 94	Amendment 94	Amendment 94
Amendment 95	Amendment 95	Amendment 95
Amendment 96	Amendment 96	Amendment 96
Amendment 97	Amendment 97	Amendment 97
Amendment 98	Amendment 98	Amendment 98
Amendment 99	Amendment 99	Amendment 99
Amendment 100	Amendment 100	Amendment 100
Amendment 101	Amendment 101	Amendment 101
Amendment 102	Amendment 102	Amendment 102
Amendment 103	Amendment 103	Amendment 103
Amendment 104	Amendment 104	Amendment 104
Amendment 105	Amendment 105	Amendment 105
Amendment 106	Amendment 106	Amendment 106
Amendment 107	Amendment 107	Amendment 107
Amendment 108	Amendment 108	Amendment 108
Amendment 109	Amendment 109	Amendment 109
Amendment 110	Amendment 110	Amendment 110
Amendment 111	Amendment 111	Amendment 111
Amendment 112	Amendment 112	Amendment 112
Amendment 113	Amendment 113	Amendment 113
Amendment 114	Amendment 114	Amendment 114
Amendment 115	Amendment 115	Amendment 115
Amendment 116	Amendment 116	Amendment 116
Amendment 117	Amendment 117	Amendment 117
Amendment 118	Amendment 118	Amendment 118
Amendment 119	Amendment 119	Amendment 119
Amendment 120	Amendment 120	Amendment 120
Amendment 121	Amendment 121	Amendment 121
Amendment 122	Amendment 122	Amendment 122
Amendment 123	Amendment 123	Amendment 123
Amendment 124	Amendment 124	Amendment 124
Amendment 125	Amendment 125	Amendment 125
Amendment 126	Amendment 126	Amendment 126
Amendment 127	Amendment 127	Amendment 127
Amendment 128	Amendment 128	Amendment 128
Amendment 129	Amendment 129	Amendment 129
Amendment 130	Amendment 130	Amendment 130
Amendment 131	Amendment 131	Amendment 131
Amendment 132	Amendment 132	Amendment 132
Amendment 133	Amendment 133	Amendment 133
Amendment 134	Amendment 134	Amendment 134
Amendment 135	Amendment 135	Amendment 135
Amendment 136	Amendment 136	Amendment 136
Amendment 137	Amendment 137	Amendment 137
Amendment 138	Amendment 138	Amendment 138
Amendment 139	Amendment 139	Amendment 139
Amendment 140	Amendment 140	Amendment 140
Amendment 141	Amendment 141	Amendment 141
Amendment 142	Amendment 142	Amendment 142
Amendment 143	Amendment 143	Amendment 143
Amendment 144	Amendment 144	Amendment 144
Amendment 145	Amendment 145	Amendment 145
Amendment 146	Amendment 146	Amendment 146
Amendment 147	Amendment 147	Amendment 147
Amendment 148	Amendment 148	Amendment 148
Amendment 149	Amendment 149	Amendment 149
Amendment 150	Amendment 150	Amendment 150
Amendment 151	Amendment 151	Amendment 151
Amendment 152	Amendment 152	Amendment 152
Amendment 153	Amendment 153	Amendment 153
Amendment 154	Amendment 154	Amendment 154
Amendment 155	Amendment 155	Amendment 155
Amendment 156	Amendment 156	Amendment 156
Amendment 157	Amendment 157	Amendment 157
Amendment 158	Amendment 158	Amendment 158
Amendment 159	Amendment 159	Amendment 159
Amendment 160	Amendment 160	Amendment 160
Amendment 161	Amendment 161	Amendment 161
Amendment 162	Amendment 162	Amendment 162
Amendment 163	Amendment 163	Amendment 163
Amendment 164	Amendment 164	Amendment 164
Amendment 165	Amendment 165	Amendment 165
Amendment 166	Amendment 166	Amendment 166
Amendment 167	Amendment 167	Amendment 167
Amendment 168	Amendment 168	Amendment 168
Amendment 169	Amendment 169	Amendment 169
Amendment 170	Amendment 170	Amendment 170
Amendment 171	Amendment 171	Amendment 171
Amendment 172	Amendment 172	Amendment 172
Amendment 173	Amendment 173	Amendment 173
Amendment 174	Amendment 174	Amendment 174
Amendment 175	Amendment 175	Amendment 175
Amendment 176	Amendment 176	Amendment 176
Amendment 177	Amendment 177	Amendment 177
Amendment 178	Amendment 178	Amendment 178
Amendment 179	Amendment 179	Amendment 179
Amendment 180	Amendment 180	Amendment 180
Amendment 181	Amendment 181	Amendment 181
Amendment 182	Amendment 182	Amendment 182
Amendment 183	Amendment 183	Amendment 183
Amendment 184	Amendment 184	Amendment 184
Amendment 185	Amendment 185	Amendment 185
Amendment 186	Amendment 186	Amendment 186
Amendment 187		

**INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**

International application No.  
PCT/EP 00/04696

**Supplemental Box**

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: I

The applicant has deleted from Claims 2, 3, 5 and 6 the features concerning the amounts of water present ("in the absence of substantial amounts of water") and the time at which mixing takes place ("before the addition of substantial amounts of water").

It seems evident from the description that the amounts of water present at the time of mixing with the cellulose ester are important as regards any side reactions that may occur (gel formation, cf. pages 4 and 5, bridging paragraph). However, the deletion of these features now leaves the details of these amounts completely open. The filed amendments therefore introduce substantive matter which goes beyond the disclosure in the international application as filed. PCT Article 19(2) and PCT Article 34(2)(b) are therefore not satisfied.

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.  
PCT/EP 00/04696

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

## 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1 - 11	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1 - 11	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1 - 11	YES
	Claims		NO

## 2. Citations and explanations

This report makes reference to the following documents:

D1: EP-A-0 490 149 (WOLFF WALSRODE AG)

D2: US-A-5 520 963 (LIU TONG Z.).

## 1) Novelty

Document D1, which is regarded as the closest prior art, describes the production of lacquer binding agents based on polyurethane by reacting a polyester polyol or a **polyurethane** ("polymer B", present in **aqueous emulsion**, cf. page 3, lines 21 - 35) with a polyisocyanate ("monomer C") in the presence of a cellulose ester (A) (in the form of an aqueous suspension). The described granulates are produced by polymerizing an emulsion of cellulose ester A which contains polymer B and monomer C (cf. page 3, lines 46 - 56). The contents of the respective components are chosen such that the minimum concentration of cellulose ester (A) is 10 wt.% (in relation to the solid so obtained).

Consequently, the subject matter of the present application differs from the disclosure of D1 by the amount of

.../...

(Continuation of V.2)

cellulose ester (A). The subjects of Claims 1 to 11 of the present application therefore appear to comply with the requirements of PCT Article 33(2).

2) Inventive step

The problem to be solved by the present application is understood to be to provide further aqueous cellulose ester-containing binding agent dispersions for water-based lacquers which have good properties.

Slight modifications, for example of the amounts of the respective components of the binding agent, are usual procedure (i.e., standard practice) which a person skilled in the art adopts to solve the problem of interest. Moreover, it was known from the prior art that cellulose esters can be advantageously used in amounts of, say, 0.7 wt.%, in solvent-containing lacquers on a polyurethane basis (i.e., lacquers in which said polyurethanes are present in organic solvents, for example butyl acetate) in order to minimize surface defects of the lacquer coatings that occur during drying (cf., for example, D2, columns 4 and 5, Example 2). It therefore seems obvious to a person skilled in the art to use similar amounts of cellulose ester for the same purpose in other systems also.

An effect that could be regarded as surprising (e.g., as regards the stability during storage or rheological properties) could be considered indicative of an inventive step. However, in the absence of a comparison with the cellulose ester-containing binding agents of the closest prior art, D1, it is not clear what problem is solved by reducing the amount of cellulose ester.

.../...

**INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**

International application No.  
PCT/EP 00/04696

(Continuation of V.2)

Consequently, the subjects of the present Claims 1, 5 and 8 to 11 do not appear to comply with the requirements of PCT Article 33(3).

Dependent Claims 2 - 4 and 6 - 7 do not contain any features which, in combination with the features of any claim to which said claims refer, appear to meet the requirements of the PCT with regard to inventive step.

**INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**

International application No.

PCT/EP 00/04696

**VIII. Certain observations on the international application**

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

The expression "in the absence of substantial amounts of water" used in Claims 2, 3, 5 and 6 (text as originally filed) seems unclear as regards the amount of water present in the individual method steps (PCT Article 6).

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT  
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

**PCT**

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts  <b>H 33 512</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b>  siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen  <b>PCT/EP 00/ 04696</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr)  <b>24/05/2000</b>	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)  <b>27/05/1999</b>
Anmelder  <b>E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY</b>		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.

Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

**1. Grundlage des Berichts**

a. Hinsichtlich der Sprache ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprach durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.

zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2.  Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3.  Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

**4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung**

wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

**5. Hinsichtlich der Zusammenfassung**

wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

**6. Folgend Abbildung der Zeichnung n ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. \_\_\_\_\_**

wie vom Anmelder vorgeschlag n  k in d r Abb.

weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

weil dies Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/04696

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08L75/04 C09D175/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )

IPK 7 C08L C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 384 163 A (BUDDE ANNA M ET AL) 24. Januar 1995 (1995-01-24) Spalte 8, Zeile 60 – Zeile 67; Ansprüche 1,2,16; Beispiele 1,13 ---	1,2,5,8, 10
A	EP 0 490 149 A (WOLFF WALSRODE AG) 17. Juni 1992 (1992-06-17) Seite 3, Zeile 21 – Zeile 25; Ansprüche 1,6-9 ---	1
A	US 5 520 963 A (LIU TONG Z) 28. Mai 1996 (1996-05-28) Ansprüche 1,2,5 -----	1,10

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
- L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- &\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

13. September 2000

20/09/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Angiolini, D

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/04696

Patent document cited in search report	Publication dat	Patent family member(s)			Publication dat
US 5384163	A	24-01-1995			NONE
EP 0490149	A	17-06-1992	DE	4039195 A	11-06-1992
			AT	118804 T	15-03-1995
			CA	2056724 A	09-06-1992
			DE	59104695 D	30-03-1995
			DK	490149 T	17-07-1995
			ES	2068470 T	16-04-1995
			JP	5093171 A	16-04-1993
US 5520963	A	28-05-1996	CA	2127132 A	31-12-1995

# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/04696

## I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*): **Beschreibung, Seiten:**

1-39 ursprüngliche Fassung

### Patentansprüche, Nr.:

1-11 eingegangen am 25/05/2001 mit Schreiben vom 23/05/2001

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- Beschreibung, Seiten:
- Ansprüche, Nr.:
- Zeichnungen, Blatt:

5.  Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

*(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).*

**siehe Beiblatt**

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

**V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

**1. Feststellung**

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-11
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1-11
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-11
	Nein: Ansprüche	

**2. Unterlagen und Erklärungen**

**siehe Beiblatt**

**VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung**

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:

**siehe Beiblatt**

**Zu Punkt I**

**Grundlage des Berichts**

Der Anmelder hat in den Ansprüchen 2, 3, 5 und 6 die Merkmale hinsichtlich der vorhandenen Wassermengen ("*in Abwesenheit wesentlicher Wassermengen*") bzw. des Zeitpunkts des Vermischens ("*vor der Zugabe wesentlicher Wassermengen*") gestrichen.

Es scheint anhand der Beschreibung ersichtlich, dass die zum Zeitpunkt des Vermischens mit dem Celluloseester vorliegenden Wasseranteile wichtig im Hinblick auf eventuell auftretende Nebenreaktionen (Gelbildung, vgl. S 4/5, verbr. Absatz) sind. Das Streichen dieser Merkmale lässt die Angaben hinsichtlich dieser Anteile jedoch nunmehr völlig offen. Die eingereichten Änderungen bringen daher Sachverhalte ein, die über den Inhalt der Anmeldung in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen. Es liegt somit ein Verstoß gegen Artikel 19(2) / Artikel 34(2) b) PCT vor.

**Zu Punkt V**

**Begründete Feststellung nach Regel 66.2(a)(ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

D1: EP-A-0 490 149 (WOLFF WALSRODE AG)  
D2: US-A-5 520 963 (LIU TONG Z)

1) Neuheit

Dokument D1, das als nächstliegender Stand der Technik anzusehen ist, beschreibt die Herstellung von Lackbindemitteln auf Basis von Polyurethanen durch Umsetzung eines Polyesterpolyols oder auch eines **Polyurethans** ("Polymer B", **in wässriger**

**Emulsion** vorliegend, vgl. S 3/Z 21-35) mit einem Polyisocyanat ("Monomer C") in Gegenwart eines Celluloseesters (A) (in Form einer wässrigen Suspension). Zur Herstellung der beschriebenen Granulate wird eine Emulsion des Celluloseesters A, die das Polymer B und Monomer C enthält, der Polymerisation unterworfen (vgl. S 3/Z 46-56). Die Anteile der jeweiligen Komponenten werden so gewählt, dass die Minimalkonzentration an Celluloseester (A) bei 10 Gew.% (bezogen auf den so erhaltenen Feststoff) liegt.

Der Gegenstand der vorliegenden Anmeldung unterscheidet sich daher von dem in D1 offenbarten in der Menge des Celluloseesters (A). Der Gegenstand der Ansprüche 1 bis 11 der vorliegenden Anmeldung scheint daher den Erfordernissen des Artikels 33(2) PCT zu entsprechen.

## 2) Erfinderische Tätigkeit

Das mit vorliegender Anmeldung zu lösende Problem ist in der Bereitstellung weiterer wässriger Celluloseester-haltiger Bindemitteldispersionen für Wasserbasislacke mit guten Eigenschaften zu sehen.

Geringfügige Modifikationen, z.B. die Anteile der jeweiligen Komponenten der Bindemittel betreffend, liegen im Bereich des für den Fachmann üblichen (d.h. im Rahmen seines normalen, fachlichen Handels liegenden) Vorgehens zur Lösung der gestellten Aufgabe. Darüber hinaus war aus dem Stand der Technik bekannt, bei lösemittelhaltigen Lacken auf Polyurethanbasis (d.h. Lacken, bei denen die genannten Polyurethane in organischen Lösemitteln wie z.B. Butylacetat etc. vorliegen) Celluloseester vorteilhaft in Anteilen von z.B. 0.7 Gew.% einzusetzen, um damit bei der Trocknung auftretende Oberflächendefekte der Lackschichten zu minimieren (vgl. z.B. D2, Sp 4/5, Beispiel 2). Es scheint daher für den Fachmann naheliegend, ähnliche Anteile an Celluloseester mit dem gleichen Zweck auch für andere Systeme anzuwenden.

Ein als überraschend anzusehender Effekt (z.B. die Lagerstabilität oder rheologische Eigenschaften betreffend) könnte als Anzeichen für eine erforderliche Tätigkeit gewertet werden. In Abwesenheit eines Vergleichs mit den Celluloseester-haltigen Bindemitteln des nächstliegenden Standes der Technik D1 ist jedoch nicht ersichtlich, welche Aufgabe durch eine Reduzierung des Celluloseester-Anteils gelöst wird.

Der Gegenstand der vorliegenden Ansprüche 1, 5 und 8 bis 11 scheint daher nicht den Erfordernissen des Artikels 33(3) PCT zu entsprechen.

Die abhängigen Ansprüche 2-4 und 6-7 enthalten keine Merkmale, die in Kombination mit den Merkmalen irgendeines Anspruchs, auf den sie sich beziehen, die Erfordernisse des PCT in bezug auf erforderische Tätigkeit zu erfüllen scheinen.

**Zu Punkt VIII**

**Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung**

Der in den Ansprüchen 2, 3, 5 und 6 (Wortlaut wie ursprünglich eingereicht) verwendete Ausdruck "in Abwesenheit wesentlicher Wassermengen" erscheint unklar im Hinblick auf die Menge des bei den jeweiligen Verfahrensschritten vorhandenen Wassers, Artikel 6 PCT.

PCT/EP00/04696

H 33 512

E. I. du Pont de Nemours and Company

Patentansprüche:

5

1. Wässrige Bindemitteldispersion auf Basis von Polyurethanharzen, die (meth)acryliert sein können, dadurch gekennzeichnet, daß die gegebenenfalls (meth)acrylierten Polyurethandispersionsteilchen 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf ihren Festkörpergehalt, eines oder mehrerer wasserunlöslicher Celluloseester enthalten.  
10
2. Wässrige Bindemitteldispersion nach Anspruch 1, erhältlich durch Vermischen von wasserunlöslichem Celluloseester mit gegebenenfalls (meth)acryliertem Polyurethanharz ~~in Abwesenheit wesentlicher Wassermengen~~ und anschließendes Überführen in die Wasserphase.  
15
3. Wässrige Bindemitteldispersion nach Anspruch 1, erhältlich durch Vermischen von wasserunlöslichem Celluloseester mit Polyurethanharz, anschließende (Meth)acrylierung ~~vor der Zugabe wesentlicher Wassermengen~~ und anschließendes Überführen in die Wasserphase.  
20
4. Wässrige Bindemitteldispersion nach Anspruch 1, erhältlich durch Vermischen von Polyurethanharz in nicht-wässriger Phase mit wasserunlöslichem Celluloseester, Überführen in die Wasserphase und anschließendes (Meth)acrylieren in der wässrigen Dispersion.  
25
5. Verfahren zur Herstellung der wässrigen Bindemitteldispersion nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch Vermischen von wasserunlöslichem Celluloseester mit gegebenenfalls (meth)acryliertem Polyurethanharz ~~in Abwesenheit wesentlicher Wassermengen~~ und anschließendes Überführen in die Wasserphase.  
30

6. Verfahren zur Herstellung der wäßrigen Bindemitteldispersion nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch Vermischen von wasserunlöslichem Celluloseester mit Polyurethanharz, anschließende (Meth)acrylierung ~~vor der Zugabe wesentlicher Wassermengen~~ und anschließendes Überführen in die Wasserphase.

5

7. Verfahren zur Herstellung der wäßrigen Bindemitteldispersion nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch Vermischen von Polyurethanharz in nicht-wäßriger Phase mit wasserunlöslichem Celluloseester, Überführen in die Wasserphase und anschließendes (Meth)acrylieren in der wäßrigen Dispersion.

10

8. Wäßriges Überzugsmittel, enthaltend eine oder mehrere Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 4.

15

9. Verfahren zur Mehrschichtlackierung eines Substrats, durch Auftrag einer Basislackschicht und anschließend einer Klarlackschicht auf das gegebenenfalls vorbeschichtete Substrat, dadurch gekennzeichnet, daß man die Basislackschicht aus einem Überzugsmittel gemäß Anspruch 8 erstellt.

20

10. Verwendung der wäßrigen Bindemitteldispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 4 bei der Herstellung von Mehrschichtlackierungen, insbesondere von Kraftfahrzeugen oder deren Teilen.

11. Mit einem Mehrschichtüberzug versehenes Substrat, erhalten nach dem Verfahren von Anspruch 9.

25

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM  
GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts H 33 512	<b>WEITERES VORGEHEN</b>	siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/04696	Internationales Anmelde datum (Tag/Monat/Jahr) 24/05/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 27/05/1999

Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08L75/04
--

Anmelder E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY et al
---

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 6 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
<input checked="" type="checkbox"/> Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).  Diese Anlagen umfassen insgesamt 2 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:
I <input checked="" type="checkbox"/> Grundlage des Berichts II <input type="checkbox"/> Priorität III <input type="checkbox"/> Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erforderliche Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit IV <input type="checkbox"/> Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung V <input checked="" type="checkbox"/> Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erforderlichen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung VI <input type="checkbox"/> Bestimmte angeführte Unterlagen VII <input type="checkbox"/> Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung VIII <input checked="" type="checkbox"/> Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 05/10/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 07.08.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:   Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter  Seiberlich, P  Tel. Nr. +49 89 2399 8663



**H 33 512**

**E. I. du Pont de Nemours and Company**

**Wäßrige Bindemitteldispersionen, Überzugsmittel und deren Verwendung**

5

Die Erfindung betrifft wäßrige Bindemitteldispersionen für wäßrige Überzugsmittel auf Basis wasserunlösliche Celluloseester enthaltender Polyurethane, die (meth)acryliert sein können. Sie betrifft auch Verfahren zu deren Herstellung und Verfahren zur Mehrschichtlackierung unter Verwendung der Überzugsmittel, insbesondere als  
10 Wasserbasislack in Verfahren zur Herstellung dekorativer Mehrschichtlackierungen vom Typ Wasserbasislack/Klarlack.

Für die Herstellung dekorativer Mehrschichtlackierungen vom Typ Basislack/Klarlack geeignete Basislacke auf Basis organischer Lösemittel, die Celluloseester wie

15 Celluloseacetobutyrat enthalten, sind bekannt. Celluloseester verleihen Basislacken auf Basis organischer Lösemittel besondere rheologische Eigenschaften, die im Falle von Effektbasislacken zu einer günstigen Effektausprägung innerhalb der fertigen Zweischichteffektlackierung führen.

20 Wasserunlösliche Celluloseester enthaltende Wasserbasislacke sind aus EP-A-0 069 936 und aus WO 97/49739 bekannt. EP-A-0 069 936 beschreibt als Bindemittel in Wasserbasislacken geeignete Dispersionen von Celluloseestern in Wasser, die hergestellt werden durch Copolymerisation eines Gemisches aus einem wasserlöslichen Harz aus der Gruppe Polyesterharze, Acrylharze und Alkydharze und alpha,beta-  
25 ethylenisch ungesättigter Monomerer in Gegenwart der gelösten Celluloseester, wobei der Celluloseestergehalt, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt der Dispersion zwischen 5 und 40 % beträgt. WO 97/49739 beschreibt als Bindemittel in Wasserbasislacken geeignete Dispersionen, die mindestens 5 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 30 Gew.-% Celluloseester, bezogen auf den Harzfestkörper der Dispersion enthalten,  
30 wobei es sich um Dispersionen auf der Basis von Vinylpolymeren handelt, die hergestellt werden durch Copolymerisation zuvor hergestellter wäßriger Emulsionen

von in einem Gemisch aus Vinylmonomeren gelöstem Celluloseester. Die Vinylmonomeren umfassen dabei polyungesättigte Vinylmonomere.

Die wasserunlösliche Celluloseester enthaltenden Wasserbasislacke des Standes der

5 Technik weisen niedrige Verarbeitungsfestkörper auf im Vergleich zu entsprechenden  
keine wasserunlösliche Celluloseester enthaltenden Wasserbasislacken. Außerdem hat  
es sich gezeigt, daß die in den bekannten Basislackschichten enthaltenen Celluloseester  
die Witterungsbeständigkeit von Basislack/Klarlack-Zweischichtlackierungen  
schwächen.

10 Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung wäßriger Überzugsmittel mit einem  
rheologisch wirksamen Gehalt an Celluloseester, die die vorstehenden Nachteile nicht  
aufweisen und die insbesondere für Mehrschichtlackierungen geeignet sind,  
insbesondere für die Erstellung von farb- und/oder effektgebenden Basislackschichten.

15 Die Lösung der Aufgabe gelingt, wenn man die einen Gegenstand der Erfindung  
bildenden wäßrigen Dispersionen von Polyurethanharzen, welche (meth)acryliert sein  
können, als Bindemittel in wäßrigen Überzugsmitteln verwendet, wobei die  
gegebenenfalls (meth)acrylierten Polyurethandispersionen 0,5 bis 5 Gew.-%, bevorzugt  
20 bis unter 5 Gew.-% wasserunlöslicher Celluloseester, bezogen auf den  
Dispersionsfestkörper enthalten. Es war keineswegs zu erwarten, daß die  
erfindungsgemäßen Bindemitteldispersionen in wäßrigen Überzugsmitteln mit ihren  
niedrigen Gehalten von 0,5 bis 5 Gew.-% wasserunlöslicher Celluloseester in den  
gegebenenfalls (meth)acrylierten Polyurethandispersionsteilchen die aufgabengemäßen  
25 rheologischen Eigenschaften aufweisen.

Einen weiteren Gegenstand der Erfindung bilden wäßrige Überzugsmittel, die wäßrige  
Bindemitteldispersionen auf Basis von Polyurethanharzen, die (meth)acryliert sein  
können, enthalten, und die dadurch gekennzeichnet sind, daß die gegebenenfalls  
30 (meth)acrylierten Polyurethandispersionsteilchen 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf ihren  
Festkörpergehalt, wasserunlöslicher Celluloseester enthalten.

Die gegebenenfalls (meth)acrylierten Polyurethandispersionsteilchen bestehen zu 0,5 bis 5 Gew.-%, bevorzugt bis unter 5 Gew.-%, aus wasserunlöslichen Celluloseestern und zu 95 (bevorzugt über 95) bis 99,5 Gew.-% aus gegebenenfalls (meth)acryliertem Polyurethanharz.

5

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Überzugsmittel enthalten eine oder mehrere wäßrige Bindemitteldispersionen auf Basis von Polyurethanharzen A) und/oder (meth)acrylierten Polyurethanharzen B) mit einem Gehalt von 0,5 bis 5 Gew.-%, bevorzugt bis unter 5 Gew.-%, wasserunlöslicher Celluloseester, bezogen auf den 10 Dispersionsfestkörper.

Bei den wäßrigen Bindemitteldispersionen handelt es sich entweder um Dispersionen von Polyurethanharzen A), die jeweils vor der Zugabe wesentlicher Wassermengen zwecks Überführung in die disperse Phase mit einer entsprechenden Menge an

15 wasserunlöslichem Celluloseester vermischt und danach durch Zugabe von Wasser in die disperse Phase überführt werden oder es handelt sich um Dispersionen (meth)acrylierter Polyurethanharze B), die vor oder nach ihrer (Meth)acrylierung, in jedem Fall jedoch noch vor der Zugabe wesentlicher Wassermengen zwecks 20 Überführung in die disperse Phase mit einer entsprechenden Menge an

wasserunlöslichem Celluloseester vermischt und danach durch Zugabe von Wasser in die disperse Phase überführt werden. Die Dispersionen (meth)acrylierter

Polyurethanharze B) können dabei hergestellt werden, indem die Polyurethanharze in nicht-wäßriger Phase (meth)acryliert, danach mit einer entsprechenden Menge an 25 wasserunlöslichem Celluloseester vermischt und danach durch Zugabe von Wasser in die disperse Phase überführt werden oder indem sie in nicht-wäßriger Phase mit einer entsprechenden Menge an wasserunlöslichem Celluloseester vermischt, danach

(meth)acryliert und danach durch Zugabe von Wasser in die disperse Phase überführt werden. Bevorzugt jedoch werden die Polyurethanharze in nicht-wäßriger Phase mit einer entsprechenden Menge an wasserunlöslichem Celluloseester vermischt, danach

30 durch Zugabe wesentlicher Wassermengen in die disperse Phase überführt und danach in der wäßrigen Dispersion (meth)acryliert. Der Ausdruck "(Meth)acrylierung"

bedeutet, daß zur Herstellung der (meth)acrylierten Polyurethanharze B) eine radikalische Polymerisation (meth)acrylisch ungesättigter Monomerer in Gegenwart von Polyurethanharzen durchgeführt wird.

5 Falls die wasserunlöslichen Celluloseester nur unzureichend mit den noch wasserfrei vorliegenden Polyurethanharzen A) bzw. mit den noch wasserfrei vorliegenden zu (meth)acrylierenden Polyurethanharzen vermischbar oder nur unzureichend darin löslich sind, ist es zweckmäßig, die wasserunlöslichen Celluloseester in Form einer organischen Lösung mit den noch wasserfrei vorliegenden Polyurethanharzen zu 10 vermischen. Bei den wasserunlöslichen Celluloseestern handelt es sich beispielsweise um Celluloseacetopropionat oder Celluloseacetobutyrat, welche beide im Handel, beispielsweise von Eastman, in verschiedenen wasserunlöslichen Varianten mit unterschiedlichen Hydroxyl-, Acetyl-, und Propionyl- bzw. Butyrylgehalten angeboten werden. Bevorzugt ist Celluloseacetobutyrat, insbesondere mit hohen Butyrylgehalten 15 zwischen 35 und 55 Gew.-%. Als organische Lösungen der wasserunlöslichen Celluloseester können beispielsweise solche mit einem Gehalt von 20 bis 60 Gew.-% Celluloseester in polaren organischen, bevorzugt wassermischbaren Lösemitteln eingesetzt werden. Beispiele für verwendbare Lösemittel sind Ester, Glykolether, Glykoletherester, Glykolester, Ketone, N-Alkylpyrrolidone. Bevorzugt sind Butylglykol 20 und N-Methylpyrrolidon. Das oder die Lösemittel können nach der Dispersionsbildung falls gewünscht teilweise oder vollständig entfernt werden, beispielsweise durch Destillation gegebenfalls unter verminderterem Druck. Im Falle der zu (meth)acrylierenden Polurethanharze kann es auch zweckmäßig sein, einen Teil der 25 oder die gesamte Menge der zur (Meth)acrylierung eingesetzten olefinisch ungesättigten Monomeren als Lösemittel für die wasserunlöslichen Celluloseester zu verwenden. Die olefinisch ungesättigten Monomeren können dabei als alleiniges Lösemittel oder im Gemisch mit organischen Lösemitteln eingesetzt werden.

Es ist zweckmäßig darauf zu achten, daß der Zusatz und das Vermischen mit 30 wasserunlöslichem Celluloseester noch vor der Zugabe wesentlicher Wassermengen in einem geeigneten Verfahrensabschnitt erfolgt, beispielsweise so, daß störende

Nebenreaktionen der wasserunlöslichen Celluloseester oder der in organischen Lösemitteln und/oder in olefinisch ungesättigten Monomeren gelösten wasserunlöslichen Celluloseester mit anderen Bestandteilen der (Reaktions)mischung ausgeschlossen sind. Beispielsweise soll insbesondere eine Gelbildung vermieden

5 werden. Dementsprechend kann die Auswahl der wasserunlöslichen Celluloseester und gegebenenfalls der organischen Lösemittel und/oder der olefinisch ungesättigten Monomeren im jeweiligen Einzelfall getroffen werden.

Bei den Polyurethanharzen A) handelt es sich beispielsweise um isocyanatgruppenfreie carboxyfunktionelle Polyurethanprepolymere A1) oder bevorzugt um in beliebiger Weise zu Polyurethanharzen A2) kettenverlängerte carboxyfunktionelle Polyurethanprepolymere, die jeweils vor der Zugabe wesentlicher Wassermengen zwecks Überführung in die disperse Phase mit einer entsprechenden Menge an wasserunlöslichem Celluloseester vermischt werden. Der hier und nachfolgend

15 gebrauchte Ausdruck "isocyanatgruppenfrei" bedeutet "isocyanatgruppenfrei" und schließt "im wesentlichen isocyanatgruppenfrei" ein, beispielsweise sind im Ausdruck "isocyanatgruppenfreie carboxyfunktionelle Polyurethanprepolymere" auch carboxyfunktionelle Polyurethanprepolymere mit einem restlichen Isocyanatgruppengehalt entsprechend einer auf Festharz bezogenen NCO-Zahl von 0,5

20 und weniger % eingeschlossen.

Die Herstellung isocyanatgruppenfreier carboxyfunktioneller Polyurethanprepolymerer A1) kann beispielsweise erfolgen durch:

25 1) Herstellung eines linearen oder verzweigten, nicht gelierten, Carboxylgruppen enthaltenden sowie isocyanatfunktionellen Polyurethanprepolymeren in einem organischen Lösemittel oder in Abwesenheit von Lösemitteln,

30 2) Umsetzung der freien Isocyanatgruppen des Polyurethanprepolymeren gegebenenfalls nach dessen teilweiser oder vollständiger Neutralisation und Überführung in die wässrige Phase mit einer oder mehreren gegenüber

Isocyanatgruppen zur Addition befähigten monofunktionellen Verbindungen wie beispielsweise Monoalkoholen und/oder primären oder sekundären Monoaminen.

Dabei wird wie vorstehend erwähnt in einem geeigneten Verfahrensabschnitt, 5 beispielsweise nach der Umsetzung der freien Isocyanatgruppen mit den gegenüber Isocyanatgruppen zur Addition befähigten monofunktionellen Verbindungen eine entsprechende Menge an wasserunlöslichem Celluloseester noch vor dem Zusatz wesentlicher Wassermengen zwecks Dispersionsbildung zum Polyurethanprepolymeren zugesetzt und homogen damit vermischt.

10 Die in Verfahrensschritt 1) erfolgende Herstellung des linearen oder verzweigten, nicht gelierten, Carboxylgruppen enthaltenden sowie isocyanatfunktionellen Polyurethanprepolymeren kann beispielsweise erfolgen durch Umsetzung einer oder mehrerer Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen, 15 insbesondere einem oder mehreren Polyolen, bevorzugt Diolen, mit einem oder mehreren organischen Polyisocyanaten, bevorzugt Diisocyanaten und mit einer oder mehreren Verbindungen mit mehr als einer, bevorzugt zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen und mindestens einer Carboxylgruppe.

20 Beispielsweise kann ein als Ausgangsprodukt verwendbares, laterale und/oder terminale NCO-Gruppen enthaltendes, verzweigtes, bevorzugt aber lineares Polyurethanprepolymer hergestellt werden durch Umsetzung in wasserfreiem Milieu von a1) mindestens einer linearen oder verzweigten Verbindung, die mindestens zwei gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen trägt, beispielsweise mit einem 25 gewichtsmittleren Molekulargewicht (Mw) von 60 bis 10000, bevorzugt 60 bis 6000, mit a2) mindestens einem organischen Polyisocyanat, insbesondere Diisocyanat und a3) mindestens einer Verbindung mit mehr als einer mit Isocyanat reaktiven Gruppen und mindestens einer Carboxylgruppe, beispielsweise mit einer zahlenmittleren Molmasse (Mn) bis zu 10000, bevorzugt bis zu 2000, in einem NCO/OH-Verhältnis von über 1 bis 30 4 : 1, bevorzugt von 1,1 bis 2 : 1, besonders bevorzugt von 1,1 bis 1,7 : 1.

Bevorzugt handelt es sich bei der vorstehend genannten linearen oder verzweigten Verbindung der Komponente a1) um mindestens ein Polyol auf der Basis eines oder mehrerer Polyether, Polyester und/oder Polycarbonate, mit mindestens zwei OH-Gruppen im Molekül und einem Zahlenmittel der Molmasse (Mn) von 600 bis 10000, 5 bevorzugt über 1000 und unter 6000, gegebenenfalls unter Mitverwendung von einem oder mehreren zumindest difunktionellen niedermolekularen Alkoholen und/oder Aminen und/oder Aminoalkoholen mit einer Molmasse unter 600, bevorzugt unter 400.

Als Komponente a2) können beliebige organische Polyisocyanate, wie z.B.

10 Diisocyanate eingesetzt werden. Es können aliphatische, cycloaliphatische, aromatische oder araliphatische Diisocyanate eingesetzt werden. Beispiele für geeignete Diisocyanate sind Hexandiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)methan, Bis-(4-isocyanatophenyl)-methan, Tetramethylxylylendiisocyanat und 1,4-Cyclohexandiisocyanat.

15 Als Komponente a3) können bevorzugt niedermolekulare Verbindungen verwendet werden, die mehr als eine, bevorzugt zwei oder mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reagierende Gruppen und mindestens eine Carboxylgruppe enthalten. Geeignete mit Isocyanatgruppen reagierende Gruppen sind insbesondere Hydroxylgruppen und primäre und sekundäre Aminogruppen. Die Carboxylgruppen können beispielsweise durch Verwendung von Hydroxyalkancarbonsäuren als Komponente a3) eingeführt 20 werden. Bevorzugt sind Dihydroxyalkansäuren, insbesondere alpha,alpha-Dimethylolalkansäuren wie alpha,alpha-Dimethylolpropionsäure.

25 Bei den carboxyfunktionellen Polyurethanharzen A2) kann es sich beispielsweise um wässrige Polyurethandispersionen A2a) handeln, die durch Kettenverlängerung von gegenüber Polyisocyanaten reaktiven, aktiven Wasserstoff und Carboxylgruppen enthaltenden Polyurethanprepolymeren mit Polyisocyanaten hergestellt werden können.

30 Dabei wird wie vorstehend erläutert in einem geeigneten Verfahrensabschnitt, beispielsweise vor oder nach der Umsetzung der reaktiven, aktiven Wasserstoff

aufweisenden Gruppen des Polyurethanprepolymeren mit kettenverlängerdem Polyisocyanat eine entsprechende Menge an wasserunlöslichem Celluloseester noch vor dem Zusatz wesentlicher Wassermengen zwecks Dispersionsbildung zum Polyurethanprepolymeren oder zum schon kettenverlängerten Polyurethanharz A2a)

5 zugesetzt und homogen damit vermischt.

Bevorzugt handelt es sich bei den carboxyfunktionellen Polyurethanharzen A2) jedoch um wäßrige Polyurethandispersionen A2b), die durch Kettenverlängerung isocyanat- und carboxyfunktioneller Polyurethanprepolymerer mit Polyaminen,

10 Hydrazin(derivaten), Wasser und/oder Polyolen hergestellt werden können.

Dabei wird, wie vorstehend erläutert, in einem geeigneten Verfahrensabschnitt, beispielsweise vor oder nach der Umsetzung der Isocyanatgruppen des Polyurethanprepolymeren mit Kettenverlängerern, eine entsprechende Menge an wasserunlöslichem Celluloseester noch vor dem Zusatz wesentlicher Wassermengen zwecks Dispersionsbildung zum Polyurethanprepolymeren oder zum schon kettenverlängerten Polyurethanharz A2b) zugesetzt und homogen damit vermischt.

Beispielsweise kann die Herstellung der Polyurethanharze A2b) erfolgen durch:

20

- 1) Herstellung eines linearen oder verzweigten, nicht gelierten, Carboxylgruppen enthaltenden sowie isocyanatfunktionellen Polyurethanprepolymeren in einem organischen Lösemittel oder in Abwesenheit von Lösemitteln,
- 25 2) Umsetzung der freien Isocyanatgruppen des Polyurethanprepolymeren gegebenenfalls nach dessen teilweiser oder vollständiger Neutralisation und Überführung in die wäßrige Phase mit einer oder mehreren gegenüber Isocyanatgruppen zur Addition befähigten und eine Kettenverlängerung bewirkenden Verbindungen, ausgewählt aus Polyaminen, Hydrazin(derivaten), Wasser und/oder Polyolen.

Dabei können die Mengenanteile der einzelnen Edukte beispielsweise so gewählt und die Reaktion beispielsweise so geführt werden, daß das fertige Polyurethanharz A2b) ein Zahlenmittel der Molmasse (Mn) von 2500 bis 1000000, eine Hydroxylzahl von 0 bis 100 mg KOH/g, bezogen auf Festharz und eine Säurezahl von 5 bis 60, bevorzugt 5 10 bis 40 mg KOH/g, bezogen auf Festharz aufweist.

Für den Verfahrensschritt 1) gilt dabei das Gleiche wie vorstehend für den Verfahrensschritt 1) bei der Herstellung der Polyurethanprepolymeren A1) beschrieben.

10 Das in Verfahrensschritt 1) erhaltene isocyanat- und carboxyfunktionelle Polyurethanprepolymere wird in Verfahrensschritt 2) kettenverlängert durch Umsetzung der freien Isocyanatgruppen mit einer oder mehreren gegenüber Isocyanatgruppen zur Addition befähigten und eine Kettenverlängerung bewirkenden Verbindungen, ausgewählt aus Polyaminen, Hydrazin(derivaten), Wasser und/oder Polyolen. Im Falle 15 von Wasser erfolgt die Kettenverlängerung durch Hydrolyse von NCO-Gruppen zu NH<sub>2</sub>-Gruppen und deren spontane Addition an NCO-Gruppen. Die Umsetzung der freien Isocyanatgruppen mit einer oder mehreren gegenüber Isocyanatgruppen zur Addition befähigten und eine Kettenverlängerung bewirkenden Verbindungen kann vor Überführung des in Verfahrensschritt 1) erhaltenen isocyanat- und carboxyfunktionellen 20 Polyurethanprepolymeren in eine wäßrige Dispersion erfolgen. Außer im Falle von Wasser als Kettenverlängerungsmittel erfolgt die Kettenverlängerung jedoch bevorzugt parallel zur oder nach der Überführung in eine wäßrige Dispersion.

Ebenfalls bevorzugte carboxyfunktionelle Polyurethanharze A2) sind wäßrige 25 Polyurethandispersionen A2c), die durch Kettenverlängerung alkoxy- oder acyloxysilan- und carboxyfunktioneller Polyurethanprepolymerer unter Zusatz von Wasser hergestellt werden können.

Dabei wird wie vorstehend erläutert in einem geeigneten Verfahrensabschnitt, 30 beispielsweise vor oder nach der Kettenverlängerung des alkoxy- oder acyloxysilanfunktionellen Polyurethanprepolymeren eine entsprechende Menge an

wasserunlöslichem Celluloseester noch vor dem Zusatz wesentlicher Wassermengen zwecks Dispersionsbildung zum Polyurethanprepolymeren oder zum schon kettenverlängerten Polyurethanharz A2c) zugesetzt und homogen damit vermischt.

5 Die durch Kettenverlängerung alkoxy- oder acyloxysilan- und carboxyfunktioneller Polyurethanprepolymerer unter Zusatz von Wasser hergestellten Polyurethanharze A2c) besitzen beispielsweise eine zahlenmittlere Molmasse (Mn) von 2500 bis 1000000, einen Gehalt beispielsweise von 2 bis 150 mmol, bevorzugt 3 bis 100 mmol, besonders bevorzugt 7 bis 70 mmol Siloxanbrücken (-Si-O-Si-) pro 100 g Festharz, eine

10 Hydroxylzahl von 0 bis 100, bevorzugt 0 bis 60 mg KOH/g, bezogen auf Festharz und eine Säurezahl von 5 bis 60, bevorzugt 10 bis 40 mg KOH/g, bezogen auf Festharz. Die Polyurethanharze A2c) können linear oder verzweigt aufgebaut sein oder in Form von Mikrogelen vorliegen.

15 Die unter Ausbildung von Siloxanbrücken kettenverlängerten Polyurethanharze A2c) können beispielsweise hergestellt werden, indem man ein Carboxylgruppen enthaltendes Polyurethanprepolymer, das mindestens eine R'OSi- Gruppe aufweist, worin

20  $R' = C1\text{- bis }C8\text{-Alkyl oder }C(O)R''$ , und  
 $R'' = C1\text{- bis }C10\text{-Alkyl}$

und das in Gegenwart eines organischen Lösemittels vorliegen kann, einer Kettenverlängerung unterzieht, indem man Wasser in mindestens stöchiometrischer

25 Menge zur Hydrolyse der R'OSi-Gruppen zusetzt, das Reaktionsprodukt während oder nach der Kettenverlängerung gegebenenfalls nach vollständiger oder teilweiser Neutralisation in eine wäßrige Dispersion überführt.

Die Herstellung der Polyurethanprepolymeren mit R'OSi-Gruppen kann beispielsweise

30 erfolgen durch:

1) Herstellung eines linearen oder verzweigten, nicht gelierten, Carboxylgruppen enthaltenden sowie isocyanatfunktionellen Polyurethanprepolymeren in einem organischen Lösemittel oder in Abwesenheit von Lösemitteln,

5 2) Umsetzung der freien Isocyanatgruppen des Polyurethanprepolymeren mit einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel



10 mit X = O, S, NH oder NR<sup>'''</sup>, bevorzugt NH oder NR<sup>'''</sup>, R = ein bifunktioneller, trifunktioneller oder tetrafunktioneller, bevorzugt bifunktioneller organischer Rest mit einem Molekulargewicht von 13 bis 500, bevorzugt (Ar)alkylen mit 1 bis 12 C-Atomen, besonders bevorzugt Alkylen mit 1 bis 12 C-Atomen, R' = C1- bis C8-Alkyl oder C(O)R<sup>'''</sup>, bevorzugt C1- bis C4-Alkyl, R'' = R<sup>'''</sup> = C1- bis C10-Alkyl, wobei R'' und R<sup>'''</sup> 15 gleich oder verschieden sein können, R<sup>'''</sup> = C1- bis C8-Alkyl, a = 1, 2 oder 3, bevorzugt 1, b = 1, 2 oder 3, bevorzugt 2 oder 3, c = 0, 1 oder 2, n = 1 bis 3, bevorzugt 1 oder 2, besonders bevorzugt 1, wobei mehrere Reste R', R'' und R<sup>'''</sup> gleich oder verschieden sind und worin die Summe aus a plus b plus c vier ergibt, gegebenenfalls im Gemisch mit einem oder mehreren NH<sub>2</sub>- und/oder NH-Gruppen 20 tragenden Alkanolaminen mit einer OH-Funktionalität von mindestens 1.

Für den Verfahrensschritt 1) gilt dabei das Gleiche wie vorstehend für den Verfahrensschritt 1) bei der Herstellung der Polyurethanprepolymeren A1) beschrieben.

25 Als einige bevorzugte Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formel (I) seien beta-Aminoethyltriethoxysilan, gamma-Aminopropyltrimethoxysilan, delta-Aminobutyltriethoxysilan genannt.

30 Die Umsetzung des NCO-funktionellen Polyurethanprepolymeren zum R'OSi-funktionalisierten Polyurethanprepolymeren erfolgt unter vollständigem Verbrauch der HX-Gruppen der Verbindungen der allgemeinen Formel (I). Bevorzugt werden

Isocyanatgruppen und HX-Gruppen stöchiometrisch im Verhältnis 1 : 1 miteinander zur Reaktion gebracht. Im so erhaltenen Polyurethanprepolymeren gegebenenfalls noch verbliebene restliche freie Isocyanatgruppen können vor der Überführung des Prepolymeren in die Wasserphase mit den üblichen gegenüber Isocyanat zur Addition befähigten, aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindungen, beispielsweise Monoalkohole, Diole, Polyole, Glykolether, Monoamine, Diamine, Polyamine, Hydrazin(derivate), umgesetzt werden.

Das der Polyurethandispersion zugrundeliegende Polyurethanharz A2c) kann Hydroxylgruppen besitzen. Ist dieses gewünscht, so kann das NCO-Gruppen enthaltende Polyurethanprepolymer bei der Herstellung des R'OSi-funktionalisierten Polyurethanprepolymeren mit mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) und mit mindestens einem NH<sub>2</sub>- und/oder NH-Gruppen tragenden Alkanolamin mit einer OH-Funktionalität von mindestens 1 umgesetzt werden. Die Umsetzung erfolgt unter vollständigem Verbrauch der HX-Gruppen der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und der NH-Gruppen des Alkanolamins. Die Isocyanatgruppen des NCO-funktionellen Polyurethanprepolymeren werden mit den HX-Gruppen der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und den NH-Gruppen des Alkanolamins bevorzugt im stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion gebracht. Dabei können das Alkanolamin und die Verbindung der allgemeinen Formel (I) in Mischung oder nacheinander mit dem NCO-funktionellen Polyurethanprepolymer umgesetzt werden.

Bei den NH<sub>2</sub>- und/oder NH-Gruppen tragenden Alkanolaminen mit einer OH-Funktionalität von mindestens 1 handelt es sich um Verbindungen, die als Lieferanten für Hydroxylgruppen in der Polyurethanharzdispersion A2c) dienen können. Die NH- oder NH<sub>2</sub>-Gruppen der Alkanolamine weisen gegenüber den Isocyanatgruppen des NCO-funktionellen Polyurethanprepolymeren eine im Vergleich zu ihren OH-Gruppen deutlich höhere Reaktivität auf. Beispiele für geeignete Alkanolamine mit einer OH-Funktionalität von mindestens 1 sind Monoalkanolamine und Dialkanolamine, z.B. Diethanolamin, N-Methylethanolamin, Diisopropanolamin, Monoisopropanolamin, Ethanolamin, 3-Aminopropanol.

Es kann zweckmäßig sein, wenn anstelle der oder gemeinsam mit den NH<sub>2</sub>- und/oder NH-Gruppen tragenden Alkanolaminen auch ein oder mehrere aliphatische C4-C36-Alkohole und/oder -Amine eingesetzt werden, deren Umsetzung dann in der Regel unter vollständigem Verbrauch ihrer OH-, NH- und/oder NH<sub>2</sub>-Gruppen erfolgt.

5 Fettamine und/oder Fettalkohole mit mehr als 12 C-Atomen sind bevorzugt.

Das R'OSi- und carboxyfunktionelle, gegebenenfalls neutralisierte Polyurethanprepolymer wird einer Hydrolyse und als deren Folge einer Kettenverlängerung unterworfen. Zur Hydrolyse und der damit bedingten

10 Kettenverlängerung kann die gesamte Wassermenge, die zur Herstellung der Dispersion erforderlich ist, verwendet werden. Die R'OSi-Gruppen des Polyurethanprepolymeren sind hydrolyseempfindlich. Über den Verlauf der Wasserzugabe kann gesteuert werden, daß das Polyurethanharz A2c) Silizium in Form von in den Polyurethanteil eingebundenen Siloxanbrücken (-Si-O-Si-) enthält. Dazu erfolgt die Hydrolyse

15 bevorzugt zunächst mit einer geringen zur Überführung in die wäßrige Phase nicht ausreichenden Wassermenge, bevorzugt bis zum zehnfachen stöchiometrischen Überschuß, besonders bevorzugt bis zum fünffachen stöchiometrischen Überschuß, berechnet auf die zur Hydrolyse der R'OSi-Gruppen notwendige Wassermenge. Die Hydrolyse der R'OSi-Gruppen läuft schnell ab. Die durch Hydrolyse gebildeten HOSi-  
20 Gruppen kondensieren unter Wasserabspaltung und Ausbildung von Siloxanbrücken und führen damit zu einem kettenverlängerten Polyurethanharz A2c) mit erhöhtem Molekulargewicht. Abhängig vom eingesetzten R'OSi-funktionalisierten Polyurethanprepolymeren werden dabei lineare, verzweigte oder vernetzte Produkte gewonnen, die praktisch frei sind von R'OSi- und/oder HOSi-Gruppen.

25 Die unter Zusatz einer ausreichenden Wassermenge erfolgende Überführung des lösemittelfrei oder in organischer Lösung vorliegenden Polyurethanharzes in eine wäßrige Dispersion kann während oder nach Abschluß der Kettenverlängerung durch Ausbildung von Siloxanbrücken erfolgen. Die Kettenverlängerung läuft in der  
30 Harzphase ab; wenn also das Harz bereits durch Zugabe einer ausreichenden Wassermenge dispergiert ist, so läuft die Kettenverlängerung in den Dispersionsteilchen

selbst ab.

Bei den (meth)acrylierten Polyurethanharzen B) handelt es sich um carboxyfunktionelle Hybridpolymere, die beispielsweise hergestellt werden können durch radikalische 5 Polymerisation (meth)acrylisch und gegebenenfalls weiterer olefinisch ungesättigter Monomerer in Gegenwart carboxyfunktioneller Polyurethanharze, bevorzugt in Gegenwart wäßrig dispergierter carboxyfunktioneller Polyurethanharze. Die carboxyfunktionellen Polyurethanharze können olefinische Doppelbindungen enthalten oder frei davon sein.

10

Dabei wird wie vorstehend erläutert in einem geeigneten Verfahrensabschnitt, beispielsweise vor oder nach Abschluß der Synthese des zu (meth)acrylierenden Polyurethanharzes eine entsprechende Menge an wasserunlöslichem Celluloseester noch vor dem Zusatz wesentlicher Wassermengen zwecks Dispersionsbildung zum 15 Polyurethanharz zugesetzt und homogen damit vermischt. Die (Meth)acrylierung als solche kann vor oder bevorzugt nach dem Zusatz der wesentlichen Wassermengen durchgeführt werden. Hier bei der Herstellung (meth)acrylierter Polyurethanharze B) können die wasserunlöslichen Celluloseester auch als Lösung in einem Teil der oder in der gesamten Menge der zur (Meth)acrylierung eingesetzten olefinisch ungesättigten 20 Monomeren verwendet werden. Die olefinisch ungesättigten Monomeren können dabei als alleiniges Lösemittel oder im Gemisch mit organischen Lösemitteln verwendet werden.

Bei den durch Polymerisation (meth)acrylisch ungesättigter Monomerer in Gegenwart 25 carboxyfunktioneller, bevorzugt in Gegenwart wäßrig dispergierter carboxyfunktioneller Polyurethanharze hergestellten Hybridpolymeren handelt es sich beispielsweise um Polyurethan/Poly(meth)acrylat-Polymerhybride mit einem Gewichtsverhältnis von Polyurethan- zu Poly(meth)acrylatanteil von 0,05 : 1 bis 50 : 1, bevorzugt bis zu 10 : 1, einer Hydroxylzahl von 0 bis 150, bevorzugt unter 100 mg 30 KOH/g, bezogen auf Festharz, und einer Säurezahl von 1,5 bis 60 mg KOH/g, bevorzugt 3 bis 40 mg KOH/g, bezogen auf Festharz. Bevorzugt sind die

Carboxylgruppen zu mindestens 70 %, besonders bevorzugt ausschließlich Bestandteil des Polyurethananteils.

Die durch Polymerisation in Gegenwart olefinische Doppelbindungen enthaltender  
5 Polyurethanharze hergestellten Hybridpolymeren sind entweder lineare Blockpolymere oder sie besitzen einen verzweigten Aufbau, beispielsweise als Kammpolymer, oder sie liegen in Form von Mikrogelen vor. Sie haben beispielsweise ein Zahlenmittel der Molmasse (Mn) von 8000 bis 1500000 und können einen Gehalt von bis zu 100 mmol Silizium pro 100 g Festharz in Form von in den Polyurethanteil eingebundenen  
10 Siloxanbrücken (-Si-O-Si) aufweisen.

Die durch Polymerisation in Gegenwart von von olefinischen Doppelbindungen freien Polyurethanharzen hergestellten Hybridpolymeren bestehen aus Polyurethan- und Poly(meth)acrylatanteilen. Dabei können Polyurethan- und Poly(meth)acrylatanteil als  
15 interpenetrierendes Netzwerk vorliegen und/oder der Poly(meth)acrylatanteil ist auf den Polyurethanteil gepropft. Die durch Polymerisation in Gegenwart von von olefinischen Doppelbindungen freien Polyurethanharzen hergestellten Hybridpolymeren können beispielsweise einen Gehalt von bis zu 100 mmol Silizium pro 100 g Festharz in Form von in den Polyurethanteil eingebundenen Siloxanbrücken (-Si-O-Si)  
20 aufweisen.

Bei den beim Aufbau des Poly(meth)acrylatanteils der Polyurethan/Poly(meth)acrylat-Polymerhybriden B) zur Polymerisation gelangenden olefinisch ungesättigten Monomeren kann es sich neben den (meth)acrylisch ungesättigten Monomeren um  
25 allylisch oder vinylisch ungesättigte Monomere handeln. Bezogen auf die zur Polymerisation gelangenden olefinischen Doppelbindungen beträgt der Anteil allylischer oder vinylischer Doppelbindungen bevorzugt unter 10 %, und der Anteil (meth)acrylischer Doppelbindungen mindestens 50 %, bevorzugt mehr als 70 %.

30 Beispiele für zur Herstellung der Polyurethan/Poly(meth)acrylat-Polymerhybriden B) verwendbare radikalisch polymerisierbare, olefinisch ungesättigte Monomere sind

solche, die keine funktionellen Gruppen tragen. Beispiele sind (Cyclo)alkyl(meth)acrylate, wie beispielsweise Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, Ethylhexyl(meth)acrylat, Dodecyl(meth)acrylat, 5 Lauryl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat sowie monovinylaromatische Verbindungen vorzugsweise mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen je Molekül, wie Styrol, Vinyltoluol; Vinylether und Vinylester, wie Vinylacetat, Vinylversatat; Malein-, Fumar-, Tetrahydrophthalsäuredialkylester.

10 Neben den nichtfunktionellen Monomeren können auch olefinisch ungesättigte Monomere mit funktionellen Gruppen eingesetzt werden. Beispiele sind solche mit CH-aciden, Epoxid-, Hydroxy- oder Carboxylgruppen, wobei carboxyfunktionelle Monomere bevorzugt zu nicht mehr als 30 % der Säurezahl des Polyurethan/Poly(meth)acrylat-Polymerhybrid-Bindemittels B) beitragen.

15 Beispiele für olefinisch ungesättigte Monomere mit Hydroxylgruppen, die alleine oder gemeinsam mit eventuellen Hydroxylgruppen aus dem Polyurethananteil zur Hydroxylzahl des Hybridpolymeren B) beitragen können, sind Allylalkohol, insbesondere aber Hydroxyalkyl(meth)acrylate, wie Hydroxyethyl(meth)acrylat, 20 Hydroxypropyl(meth)acrylat oder Butandiolmono(meth)acrylat, Glyzerinmono(meth)acrylat, Addukte von (Meth)acrylsäure an Monoepoxide wie z.B. Versaticsäureglycidylester, Addukte von Glycidyl(meth)acrylat an Monocarbonsäuren wie z.B. Essigsäure oder Propionsäure.

25 Beispiele für carboxylgruppenhaltige olefinisch ungesättigte Monomere sind ungesättigte Carbonsäuren, wie z.B. (Meth)acryl-, Itacon-, Croton-, Isocroton-, Aconit-, Malein- und Fumarsäure, Halbester der Malein- und Fumarsäure.

30 Weiterhin können auch kleine Anteile von Monomeren mit mindestens zwei polymerisierbaren, olefinischen Doppelbindungen eingesetzt werden. Bevorzugt liegt der Anteil dieser Monomeren unter 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der

Monomeren. Beispiele für derartige Verbindungen sind Divinylbenzol, Hexandioldi(meth)acrylat, Ethylenglykoldi(meth)acrylat, Butandioldi(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat und ähnliche Verbindungen.

5 Bevorzugt können die wäßrigen Bindemitteldispersionen auf der Basis von Polyurethan/Poly(meth)acrylat-Polymerhybriden B) beispielsweise hergestellt werden, indem man ein Carboxylgruppen enthaltendes und durchschnittlich 0,1 bis 2 einer radikalischen Polymerisation zugängliche olefinisch ungesättigte Gruppen pro Molekül aufweisendes oder von olefinischen Doppelbindungen freies Polyurethanprepolymer, 10 das durchschnittlich bis zu 9, beispielsweise 0,7 bis 9 an Silizium gebundene R'O- Gruppen pro Molekül aufweisen kann, worin

$R' = C1\text{- bis }C8\text{-Alkyl oder }C(O)R''$ , und

$R'' = C1\text{- bis }C10\text{-Alkyl}$

15 bedeuten, und das in einem gegenüber Isocyanat inerten Lösemittel gelöst vorliegen kann, gegebenenfalls nach vorheriger Neutralisation der Carboxylgruppen durch Zusatz von Wasser in eine wäßrige Dispersion überführt und danach gemeinsam mit olefinisch ungesättigten Monomeren einer radikalischen Polymerisation unterwirft. Dabei können 20 die olefinisch ungesättigten Monomeren vor und/oder nach Herstellung der wäßrigen Dispersion zugesetzt werden. Beispielsweise können die oder ein Teil der olefinisch ungesättigten Monomeren vor der Herstellung der wäßrigen Dispersion die Funktion eines gegenüber Isocyanat inerten Lösemittels übernehmen, welches nicht wieder entfernt werden muß.

25 Bevorzugt erfolgt die Herstellung der Carboxylgruppen enthaltenden Polyurethanprepolymeren mit gegebenenfalls durchschnittlich 0,1 bis 2 lateralen und/oder terminalen einer radikalischen Polymerisation zugänglichen olefinisch ungesättigten Gruppen pro Molekül und gegebenenfalls durchschnittlich 0,7 bis 9 bevorzugt an laterales und/oder terminales Silizium gebundenen R'O-Gruppen pro Molekül durch:

1) Herstellung eines linearen oder verzweigten, nicht gelierten, von olefinischen Doppelbindungen freien, Carboxylgruppen enthaltenden sowie isocyanatfunktionellen Polyurethanprepolymeren in einem inerten organischen Lösemittel(gemisch) und/oder in einem oder mehreren im Gemisch vorliegenden gegenüber Isocyanat inerten olefinisch ungesättigten Monomeren oder in Abwesenheit von Lösemitteln und olefinisch ungesättigten Monomeren,

5

2a) Umsetzung der freien Isocyanatgruppen des in 1) erhaltenen Polyurethanprepolymeren

10

a1) mit einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel (I) wie vorstehend zur Herstellung durch Siloxanbrücken kettenverlängerter Polyurethanharze A2) beschrieben,

15

a2) gegebenenfalls mit einem oder mehreren zur Addition an Isocyanatgruppen befähigten, olefinisch ungesättigten Monomeren,

a3) gegebenenfalls mit einem oder mehreren NH<sub>2</sub>- und/oder NH-Gruppen tragenden Alkanolaminen mit einer OH-Funktionalität von mindestens 1,

20

a4) gegebenenfalls mit einem oder mehreren aliphatischen C4-C36-Alkoholen und/oder -Aminen,

oder

25

2b) Umsetzung der freien Isocyanatgruppen des in 1) erhaltenen Polyurethanprepolymeren

30

b1) gegebenenfalls mit einem oder mehreren zur Addition an Isocyanatgruppen befähigten, olefinisch ungesättigten Monomeren,

b2) gegebenenfalls mit einem oder mehreren NH<sub>2</sub>- und/oder NH-Gruppen tragenden Alkanolaminen mit einer OH-Funktionalität von mindestens 1, und

5 b3) gegebenenfalls mit einem oder mehreren aliphatischen C4-C36-Alkoholen und/oder -Aminen.

Für den Verfahrensschritt 1) gilt dabei das Gleiche wie vorstehend für den Verfahrensschritt 1) bei der Herstellung der Polyurethanprepolymeren A1) beschrieben, wobei das isocyanatfunktionelle Polyurethanprepolymere hier in einem inerten 10 organischen Lösemittel(gemisch) und/oder in einem oder mehreren im Gemisch vorliegenden gegenüber Isocyanat inerten olefinisch ungesättigten Monomeren oder in Abwesenheit von Lösemitteln und olefinisch ungesättigten Monomeren hergestellt werden kann.

15 Das in Verfahrensschritt 1) erhaltene NCO-Gruppen enthaltende Polyurethanprepolymer wird in Verfahrensschritt 2a)

a1) mit einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel (I)

20 a2) gegebenenfalls mit einem oder mehreren zur Addition an Isocyanatgruppen befähigten, olefinisch ungesättigten Monomeren,

a3) gegebenenfalls mit einem oder mehreren NH<sub>2</sub>- und/oder NH-Gruppen tragenden Alkanolaminen mit einer OH-Funktionalität von mindestens 1, und

25 a4) gegebenenfalls mit einem oder mehreren aliphatischen C4-C36-Alkoholen und/oder -Aminen

zu einem Carboxylgruppen enthaltenden, R'OSi-funktionalisierten und olefinische 30 Doppelbindungen enthaltenden oder von olefinischen Doppelbindungen freien Polyurethanprepolymeren umgesetzt.

Bezüglich der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gilt das Gleiche wie vorstehend beschrieben.

Bei den im optionalen Verfahrensschritt a2) eingesetzten, zur Addition an

5 Isocyanatgruppen befähigten, olefinisch ungesättigten Monomeren handelt es sich um Verbindungen mit aktivem Wasserstoff und mit bevorzugt nur einer polymerisierbaren olefinischen Doppelbindung im Molekül. Aktiver Wasserstoff ist beispielsweise enthalten in Hydroxylgruppen, NH-Gruppen, NH<sub>2</sub>-Gruppen oder Mercaptangruppen. Bevorzugt sind Verbindungen mit aktivem Wasserstoff in Form von Hydroxylgruppen, 10 bevorzugt mit nur einer Hydroxylgruppe, und mit einer polymerisierbaren olefinischen Doppelbindung im Molekül, insbesondere in Gestalt einer (Meth)acryloylgruppe. Beispiele für solche Verbindungen sind Allylalkohol, insbesondere aber Hydroxyalkyl(meth)acrylate, wie Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat oder Butandiolmono(meth)acrylat, 15 Glyzerinmono(meth)acrylat, Addukte von (Meth)acrylsäure an Monoepoxide wie z.B. Versaticsäureglycidylester, Addukte von Glycidyl(meth)acrylat an Monocarbonsäuren wie z.B. Essigsäure oder Propionsäure.

Die Umsetzung des NCO-funktionellen Polyurethanprepolymeren zum R'OSi-

20 funktionalisierten Polyurethanprepolymeren erfolgt unter vollständigem Verbrauch der HX-Gruppen der Verbindungen I sowie bevorzugt auch der gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen der gegebenenfalls eingesetzten olefinisch ungesättigten Monomeren.

25 Das Polyurethan/Poly(meth)acrylat-Hybridpolymere B) kann Hydroxylgruppen besitzen. Dazu kann das NCO-Gruppen enthaltende Polyurethanprepolymer bei der Herstellung des R'OSi-funktionalisierten Polyurethanprepolymeren im Rahmen des optionalen Verfahrensschrittes a3) mit mindestens einem NH<sub>2</sub>- und/oder NH-Gruppen tragenden Alkanolamin mit einer OH-Funktionalität von mindestens 1 umgesetzt 30 werden. Die Umsetzung erfolgt dann unter vollständigem Verbrauch der NH<sub>2</sub>- und/oder NH-Gruppen des Alkanolamins.

Bei den NH<sub>2</sub>- und/oder NH-Gruppen tragenden Alkanolaminen mit einer OH-Funktionalität von mindestens 1 handelt es sich um Verbindungen, die als Lieferanten für Hydroxylgruppen dienen können und allein oder gemeinsam mit eventuellen Hydroxylgruppen aus dem Polymerisatanteil zur Hydroxylzahl von B) beitragen.

5

Es kann zweckmäßig sein, wenn anstelle der oder gemeinsam mit den NH<sub>2</sub>- und/oder NH-Gruppen tragenden Alkanolaminen im optionalen Verfahrensschritt a4) auch ein oder mehrere aliphatische C4-C36-Alkohole und/oder -Amine eingesetzt werden, deren Umsetzung dann in der Regel unter vollständigem Verbrauch ihrer OH-, NH- und/oder NH<sub>2</sub>-Gruppen erfolgt.

10

Im Polyurethanprepolymeren gegebenenfalls noch verbliebene restliche freie Isocyanatgruppen können vor der Überführung des Prepolymeren in die Wasserphase mit den üblichen gegenüber Isocyanat zur Addition befähigten, aktiven Wasserstoff 15 enthaltenden Verbindungen umgesetzt werden.

15

Das R'OSi- und carboxyfunktionelle, gegebenenfalls neutralisierte Polyurethanprepolymer wird einer Hydrolyse und als deren Folge einer Kettenverlängerung unterworfen. Hierbei gelten die entsprechenden vorstehend im 20 Zusammenhang mit der Herstellung der Polyurethanharze A2c) gegebenen Erläuterungen.

25

Anstelle der Umsetzungen gemäß Verfahrensschritt 2a) kann das in Verfahrensschritt 1) erhaltene NCO-Gruppen enthaltende Polyurethanprepolymer auch gemäß Verfahrensschritt 2b)

- b1) gegebenenfalls mit einem oder mehreren zur Addition an Isocyanatgruppen befähigten, olefinisch ungesättigten Monomeren,
- 30 b2) gegebenenfalls mit einem oder mehreren NH<sub>2</sub>- und/oder NH-Gruppen tragenden Alkanolaminen mit einer OH-Funktionalität von mindestens 1,

b3) gegebenenfalls mit einem oder mehreren aliphatischen C4-C36-Alkoholen und/oder -Aminen

zu einem Carboxyl- und NCO-Gruppen enthaltenden und olefinische Doppelbindungen  
5 enthaltenden oder von olefinischen Doppelbindungen freien Polyurethanprepolymeren umgesetzt und nachfolgend gegebenenfalls nach teilweiser oder vollständiger Neutralisation und Überführung in die wäßrige Phase mit einer oder mehreren gegenüber Isocyanatgruppen zur Addition befähigten und eine Kettenverlängerung bewirkenden Verbindungen, ausgewählt aus Polyaminen, Hydrazin(derivaten), Wasser  
10 und/oder Polyolen zu einem Carboxylgruppen enthaltenden und olefinische Doppelbindungen enthaltenden oder von olefinischen Doppelbindungen freien Polyurethanharz kettenverlängert werden. Hierbei gelten die entsprechenden vorstehend im Zusammenhang mit der Herstellung der Polyurethanharze A2b) gegebenen Erläuterungen.

15 Nach Erstellung der wäßrigen Dispersion des olefinische Doppelbindungen enthaltenden oder von olefinischen Doppelbindungen freien, Carboxylgruppen enthaltenden und kettenverlängerten Polyurethanharzes erfolgt die letzte Synthesestufe bei der Herstellung der Bindemitteldispersion B). Dabei handelt es sich um die  
20 (Meth)acrylierung, nämlich den Aufbau des Polymerisatanteils des Polyurethan/Poly(meth)acrylat-Polymerhybrid-Bindemittels B) durch radikalische Polymerisation nach an sich bekannten Methoden. Bei der radikalischen Polymerisation kann es sich um eine Copolymerisation bzw. Ppropfpolymerisation der olefinisch ungesättigten Monomeren mit den bzw. auf die lateralen und/oder terminalen  
25 olefinischen Doppelbildungen des Polyurethanharzes handeln, oder es handelt sich um eine in Gegenwart des von olefinischen Doppelbindungen freien Polyurethanharzes ablaufende Polymerisation der zum Aufbau des Polymerisatanteils des Polyurethan/Poly(meth)acrylat-Polymerhybrid-Bindemittels B) verwendeten olefinisch ungesättigten Monomeren, oder es handelt sich um eine durch H-Abstraktion vom von  
30 olefinischen Doppelbindungen freien Polyurethanharz eingeleitete Ppropfpolymerisation der zum Aufbau des Polymerisatanteils des Polyurethan/Poly(meth)acrylat-

Polymerhybrid-Bindemittels B) verwendeten olefinisch ungesättigten Monomeren auf den Polyurethananteil des Polyurethan/Poly(meth)acrylat-Polymerhybrid-Bindemittels B). Werden bei der radikalischen Polymerisation der olefinisch ungesättigten Monomere auch polyungesättigte Monomere verwendet, so kann die radikalische

5 Polymerisation so erfolgen, daß die polyungesättigten Monomeren vollständig einpolymerisiert werden oder nur ein Teil der polyungesättigten Monomeren unter unvollständigem Verbrauch ihrer olefinischen Doppelbindungen einpolymerisiert wird. Beispielsweise kann ein Teil der polyungesättigten Monomeren mit nur einem Teil ihrer jeweiligen ungesättigten Gruppen einpolymerisiert werden, so daß der Polymerisatanteil 10 des resultierenden Polyurethan/Poly(meth)acrylat-Polymerhybriden B) noch olefinische Doppelbindungen aufweisen kann.

Die radikalische Polymerisation wird beispielsweise bei Temperaturen zwischen 20 und 95°C, bevorzugt zwischen 60 und 90°C, durchgeführt.

15 Es sind übliche Radikalinitiatoren geeignet, die in üblichen Mengen eingesetzt werden können; Beispiele sind Peroxidverbindungen wie Dialkylperoxide, Diacylperoxide, organische Hydroperoxide, Perester, Ketonperoxide; Azoverbindungen, wie Azobisisobutyronitril. Bevorzugt sind wasserlösliche Radikalinitiatoren wie 20 beispielsweise Wasserstoffperoxid, Ammoniumperoxodisulfat, Ammoniumpersulfat, sowie wasserlösliche Azoinitiatoren. Ebenfalls möglich ist es, die Polymerisation als Redoxpolymerisation durchzuführen unter Verwendung entsprechender Redoxinitiatorsysteme wie beispielsweise Natriumsulfit, Natriumdithionit, Ascorbinsäure und Peroxidverbindungen.

25 Bei der Herstellung der wasserunlöslichen Celluloseester enthaltenden Bindemitteldispersionen A) und B) werden jeweils zunächst Polyurethanprepolymere hergestellt. Die Umsetzung der zum Aufbau der Polyurethanprepolymeren eingesetzten Komponenten erfolgt im wasserfreien Milieu beispielsweise bei Temperaturen von 20 30 bis 140°C, bevorzugt zwischen 50 und 100°C. Es kann lösemittelfrei gearbeitet werden oder es wird in dem Fachmann an sich geläufigen für die Polyurethansynthese

geeigneten organischen Lösemitteln gearbeitet. Als Lösemittel können wassermischbare Lösemittel oder wasserunmischbare Lösemittel eingesetzt werden. Bei den Lösemitteln kann es sich um solche handeln, die in jedem Stadium der Herstellung der wasserunlösliche Celluloseester enthaltenden Bindemitteldispersionen A) und B) (beispielsweise nach deren Fertigstellung) entfernt werden können, beispielsweise durch Abdestillieren gegebenenfalls unter verminderter Druck. Beispiele sind Ketone, z.B. Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon; N-Alkylpyrrolidone, wie z.B. N-Methylpyrrolidon; Ether, wie z.B. Diethylenglykoldimethylether, Dipropylenglykoldimethylether, oder auch cyclische Harnstoffderivate, wie 1,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2(1H)-pyrimidinon.

Der Festkörpergehalt der in den zur Herstellung der erfindungsgemäßen wäßrigen Überzugsmittel eingesetzten, wasserunlösliche Celluloseester enthaltenden Polyurethandispersionen A) bzw. Polyurethan/Poly(meth)acrylat-Polymerhybriddispersionen B) beträgt beispielsweise zwischen 25 und 65 Gew.-%, bevorzugt über 35 und unter 60 Gew.-%.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen wäßrigen Überzugsmittel werden Pigmente mit den wäßrigen Bindemitteldispersionen A) und/oder B) sowie gegebenenfalls mit weiteren Bindemitteln C), Vernetzern, Füllstoffen, lacküblichen Additiven und Lösemitteln vermischt.

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Überzugsmittel können neben den wäßrigen Bindemitteldispersionen A) und/oder B) ein oder mehrere davon unterschiedliche zusätzliche Bindemittel C) enthalten, wozu auch gegebenenfalls in den wäßrigen Überzugsmitteln enthaltene Pastenharze zählen. Die Menge der zugesetzten Harze C) kann 0 bis 75 Gew.-% des gesamten Harzfestkörpers betragen. In diesem Zusammenhang bedeutet Harzfestkörper die Summe aller Bindemittel A) plus B) plus C) ohne einen Vernetzer- und ohne einen Pastenharzanteil.

30

Beispiele für solche zusätzliche, von A) und B) unterschiedliche Bindemittel C) sind

dem Fachmann geläufige übliche filmbildende, wasserverdünnbare Bindemittel, wie wasserverdünnbare Polyesterharze, wasserverdünnbare Poly(meth)acrylatharze oder wasserverdünnbare Polyester/Poly(meth)acrylathybride sowie von wasserunlöslichen Celluloseestern freie wasserverdünnbare Polyurethanharze oder

5 Polyurethan/Poly(meth)acrylathybride. Es kann sich um reaktive oder nicht-funktionelle Harze C) handeln.

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Überzugsmittel können selbsttrocknend (physikalisch trocknend), selbstvernetzend oder fremdvernetzend sein. Dementsprechend können die

10 erfindungsgemäßen wäßrigen Überzugsmittel Vernetzer für die Bindemittelkomponenten A), B) und/oder C) enthalten, wie beispielsweise Amin-Formaldehydkondensationsharze, z.B. Melaminharze, sowie freie oder blockierte Polyisocyanate. Die Wahl der gegebenenfalls verwendeten Vernetzer hängt von der Art der vernetzungsfähigen Gruppen von A), B) und/oder C) ab und ist dem Fachmann

15 geläufig. Die Vernetzer können einzeln oder im Gemisch eingesetzt werden. Das Mischungsverhältnis von Vernetzern zu Bindemitteln A) plus B) plus C) beträgt bevorzugt 10 : 90 bis 40 : 60, besonders bevorzugt 20 : 80 bis 30 : 70, jeweils bezogen auf das Festkörperegewicht.

20 Weiterhin können die erfindungsgemäßen wäßrigen Überzugsmittel lacktechnische Additive enthalten, beispielsweise rheologiebeeinflussende Mittel, wie hochdisperse Kieselsäure, anorganische Schichtsilikate, vernetzte oder unvernetzte Polymermikroteilchen, polymere Harnstoffverbindungen, wasserlösliche Celluloseether oder synthetische Polymere mit ionischen und/oder assoziativ wirkenden Gruppen;

25 Antiabsetzmittel; Verlaufsmittel; Lichtschutzmittel; Katalysatoren; Antischaummittel; Netzmittel; Haftvermittler.

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Überzugsmittel enthalten Basen als Neutralisationsmittel für die Carboxylgruppen der Bindemittel A) und B). Beispiele für

30 Basen sind Amine, bevorzugt tert.-Amine. Geeignete tertiäre Amine sind z.B. Trialkylamine, wie Triethylamin; N-Alkylmorpholine, wie N-Methylmorpholin.

Weitere Beispiele sind Aminoalkohole wie z.B. N-Dimethylethanolamin oder 2-Amino-2-methyl-1-propanol.

Der Lösemittelanteil der erfindungsgemäßen wäßrigen Überzugsmittel beträgt  
5 bevorzugt unter 20 Gew.-%, besonders bevorzugt unter 15 Gew.-%, insbesondere bevorzugt unter 10 Gew.-%. Es handelt sich um übliche lacktechnische Lösemittel, diese können von der Herstellung der Bindemittel stammen oder werden separat zugegeben. Beispiele für solche Lösemittel sind ein- oder mehrwertige Alkohole, z.B. Propanol, Butanol, Hexanol; Glykolether oder -ester, z.B. Diethylenglykoldialkylether,  
10 Dipropylenglykoldialkylether, jeweils mit C1-6-Alkyl, Ethoxypropanol, Butylglykol; Glykole z.B. Ethylenglykol; Propylenglykol, und dessen Oligomere, N-Alkylpyrrolidone, wie z.B. N-Methylpyrrolidon sowie Ketone wie Methylethylketon, Aceton, Cyclohexanon; aromatische oder aliphatische Kohlenwasserstoffe.

15 Die erfindungsgemäßen wäßrigen Überzugsmittel können ein oder mehrere anorganische und/oder organische farb- und/oder effektgebende Pigmente und gegebenenfalls zusätzlich mindestens einen Füllstoff enthalten.

Beispiele für effektgebende Pigmente sind Metallpigmente, z.B. aus Aluminium,  
20 Kupfer oder anderen Metallen; Interferenzpigmente wie z.B. metalloxidbeschichtete Metallpigmente, z.B. titandioxidbeschichtetes Aluminium, beschichtete Glimmer wie z.B. titandioxidbeschichteter Glimmer und Graphiteffektpigmente. Beispiele für farbgebende Pigmente und Füllstoffe sind Titandioxid, mikronisiertes Titandioxid, Eisenoxidpigmente, Ruß, Siliciumdioxid, Bariumsulfat, mikronisierter Glimmer,  
25 Talkum, Kaolin, Kreide, Azopigmente, Phthalocyaninpigmente, Chinacridonpigmente, Pyrrolopyrrolpigmente, Perylenpigmente.

Die Effektpigmente werden im allgemeinen in Form einer handelsüblichen wäßrigen oder nicht-wäßrigen Paste vorgelegt, gegebenenfalls mit bevorzugt  
30 wasserverdünnbaren, organischen Lösemitteln und Additiven versetzt und danach mit dem wäßrigen Bindemittel vermischt. Pulverförmige Effektpigmente können zunächst

mit bevorzugt wasserverdünnbaren organischen Lösemitteln und Additiven zu einer Paste verarbeitet werden. Farbpigmente und/oder Füllstoffe können beispielsweise in einem Teil des wäßrigen Bindemittels angerieben werden. Bevorzugt kann das Anreiben auch in einem speziellen wasserverdünnbaren Pastenharz geschehen. Danach wird mit dem restlichen Anteil des wäßrigen Bindemittels oder des wäßrigen Pastenharzes zur fertigen Farbpigmentanreibung komplettiert.

Bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäßen wäßrigen Überzugsmitteln um Wasserbasislacke, wie sie für Mehrschichtlackierungen eingesetzt und mit transparenten Klarlacken überlackiert werden. Ein solcher Wasserbasislack besitzt beispielsweise einen Festkörpergehalt von 10 bis 50 Gew.-%, für Effektwasserbasislacke liegt er beispielsweise bevorzugt bei 15 bis 30 Gew.-%, für unifarbe Wasserbasislacke liegt er bevorzugt höher, beispielsweise bei 20 bis 45 Gew.-%. Das Verhältnis von Pigment zu Bindemittel plus gegebenenfalls Vernetzer plus gegebenenfalls Pastenharz im Wasserbasislack beträgt beispielsweise zwischen 0,03 : 1 bis 3 : 1, für Effektwasserbasislacke liegt es beispielsweise bevorzugt bei 0,06 : 1 bis 0,6 : 1, für unifarbe Wasserbasislacke liegt es bevorzugt höher, beispielsweise bei 0,06 : 1 bis 2,5 : 1, jeweils bezogen auf das Festkörpergewicht.

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Überzugsmittel sind insbesondere als Wasserbasislacke zur Erstellung der farb- und/oder effektgebenden Überzugsschicht innerhalb einer Mehrschichtlackierung geeignet. Die erfindungsgemäßen Wasserbasislacke können nach üblichen Methoden appliziert werden. Bevorzugt werden sie durch Spritzen in einer Trockenschichtdicke von 8 bis 50 µm appliziert, für Effektwasserbasislacke liegt die Trockenschichtdicke beispielsweise bevorzugt bei 10 bis 25 µm, für unifarbe Wasserbasislacke liegt sie bevorzugt höher, beispielsweise bei 10 bis 40 µm. Die Applikation erfolgt bevorzugt im Naß-in-Naß-Verfahren, d.h. nach einer Abluftphase, z.B. bei 20 bis 80°C, werden die Wasserbasislackschichten mit einem Klarlack in einer Trockenschichtdicke von bevorzugt 30 bis 60 µm überlackiert und gemeinsam mit diesem bei Temperaturen von beispielsweise 20 bis 150°C getrocknet oder vernetzt. Die Trocknungsbedingungen der Decklackschicht

(erfindungsgemäßer Wasserbasislack und Klarlack) richten sich nach dem verwendeten Klarlacksystem. Für Reparaturzwecke sind beispielsweise Temperaturen von 20 bis 80°C bevorzugt. Für Zwecke der Serienlackierung sind Temperaturen über 100°C, beispielsweise über 110°C bevorzugt.

5

Als Klarlacke können sowohl lösungsmittelhaltige 1- oder 2-Komponenten-Klarlacke, wasserverdünnbare Klarlacke, Pulverklarlacke, wässrige Pulverklarlackdispersionen oder durch Strahlung härtbare Klarlacke eingesetzt werden.

10 So erstellte Mehrschichtlackierungen können auf verschiedenste Arten von Substraten aufgebracht werden. Im allgemeinen handelt es sich um metallische oder Kunststoff-Untergründe. Diese sind häufig vorbeschichtet, d.h. Kunststoffsubstrate können z.B. mit einer Kunststoffgrundierung versehen sein, metallische Substrate besitzen im allgemeinen eine elektrophoretisch aufgebrachte Grundierung und gegebenenfalls 15 zusätzlich eine oder mehrere weitere Lackschichten, wie z.B. eine Füllerschicht. Diese Schichten sind im allgemeinen ausgehärtet.

20 Mit den erfindungsgemäßen Wasserbasislacken erhaltene Mehrschichtlackierungen entsprechen den heute üblichen Anforderungen in der Kraftfahrzeulglockierung. Die erfindungsgemäßen Wasserbasislacke sind somit geeignet für die Fahrzeugerstlackierung und -reparaturlackierung, sie können jedoch auch in anderen Bereichen, z.B. der Kunststofflackierung, insbesondere der Fahrzeugteilelackierung, eingesetzt werden.

25 Die Erfindung betrifft weiterhin ein Substrat, beschichtet mit einem Mehrschichtüberzug, der erhalten worden ist durch Aufbringen mindestens einer Grundierungsschicht, Aufbringen einer farb- und/oder effektgebenden Basislackschicht mit einem erfindungsgemäßen wässrigen Überzugsmittel, gegebenenfalls Trocknen der Basislackschicht und Aufbringen eines transparenten Überzugsmittels als Deckschicht 30 und anschließende Erhitzung des beschichteten Substrates. Es können zu dieser Mehrschichtlackierung gegebenenfalls weitere zusätzliche Schichten hinzugefügt

werden.

Trotz niedriger Gehalte wasserunlöslicher Celluloseester in den Dispersionsteilchen der in den erfindungsgemäßen Überzugsmitteln enthaltenen Bindemitteldispersionen A) 5 und/oder B) weisen die erfindungsgemäßen Überzugsmittel ein vorteilhaftes rheologisches Verhalten auf, das sich beispielsweise im Falle der Herstellung von Effektlackierungen vom Typ Effektwasserbasislack/Klarlack in der Erzielung einer hervorragenden Effektausprägung ausdrückt. Die Lagerstabilität der erfindungsgemäßen wässrigen Überzugsmittel ist gut, beispielsweise im Sinne eines günstigen 10 Absetzverhaltens ohne Pigmentseparation. Das Bewitterungsverhalten von aus den erfindungsgemäßen wässrigen Überzugsmitteln hergestellten Mehrschichtlackierungen vom Typ Basislack/Klarlack ist gut.

Beispiel 1 (Herstellung einer Polymerisatdispersion):

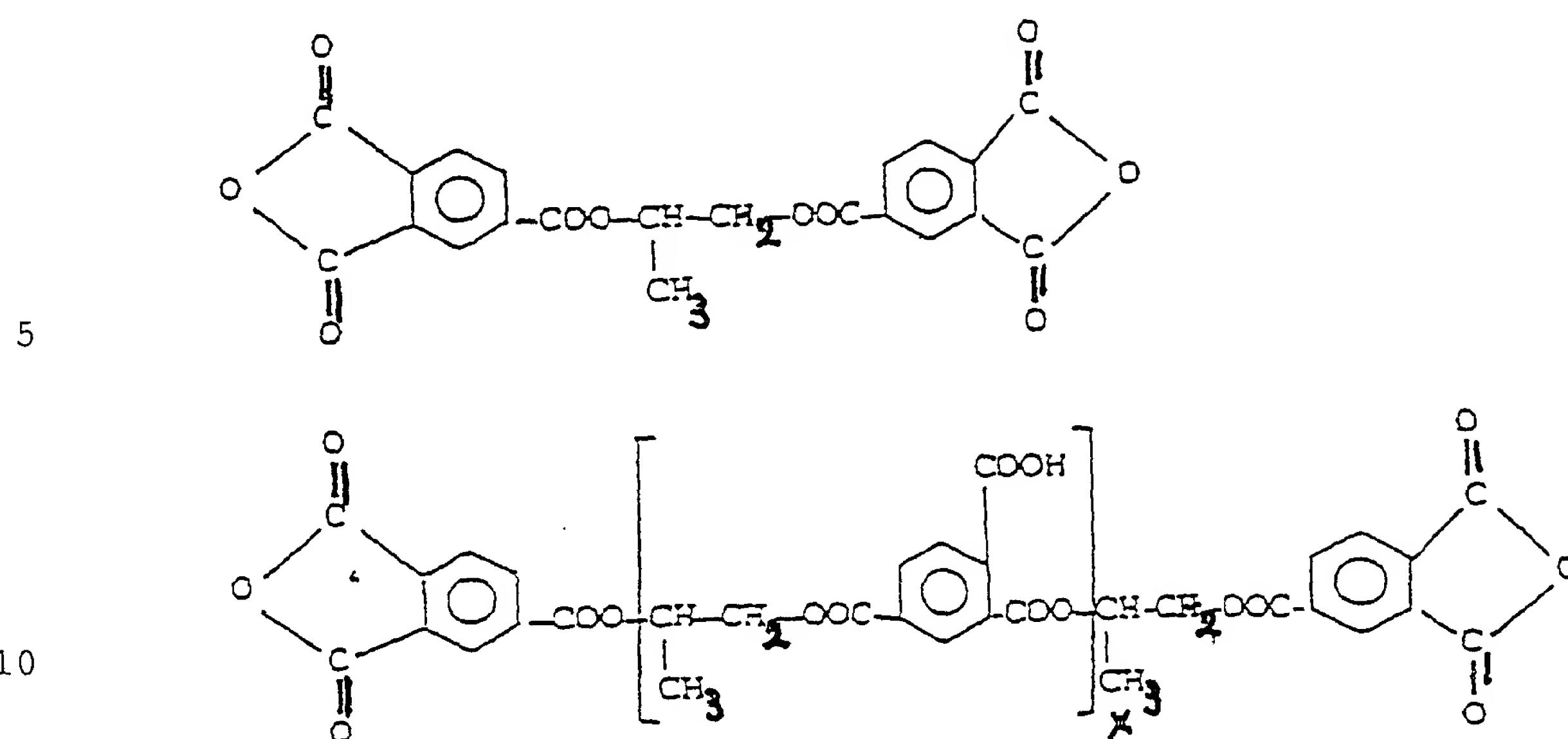
15

a) Herstellung eines carboxyfunktionellen, epoxidgruppenhaltigen Polymeren:

In eine Lösung von 141 g eines Polyesters (OH-Zahl = 88 mg KOH/g), hergestellt auf der Basis von Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Maleinsäureanhydrid, Propanol und 20 Glycerin wie in der DE-A-28 11 913 beschrieben, in 70 g Methylmethyleketon, wurden 100 g eines Anhydridgemisches (Säurezahl/H<sub>2</sub>O = 486 mg KOH/g), hergestellt durch Umsetzung von Trimellithsäureanhydrid mit Propandiol-1,2, bestehend somit aus Trimellithsäureanhydrid und Anhydriden der nachstehenden Formeln

25

30



die in 108 g Xylol bei 50°C homogenisiert worden waren, innerhalb 1 Stunde  
 15 zugetropft. Bei 90°C wurde so lange gerührt, bis das Reaktionsgemisch eine Säurezahl in Wasser von 165 mg KOH/g (100 %iges Harz) erreicht hatte. Danach wurden 12 g Wasser zugemischt und nach 6-stündigem Rühren bei 80°C eine Säurezahl in Butanol von 168 mg KOH/g (100 %iges Harz) erreicht. Die Gemischttemperatur wurde auf 60°C gesenkt und nach Zugabe von 0,3 g Lithiumbenzoat 132 g eines epoxydierten Leinöls  
 20 (Epoxidzahl = 8,7) innerhalb von 2 Stunden zugetropft und die Mischung so lange gerührt, bis die Säurezahl in Butanol auf 86,5 abgesunken war. Anschließend wurde eine Mischung von 42 g Dimethylamin (60 %ig in Wasser) in 860 g Wasser eingerührt. Es wurde eine hellgelbe, opaleszierende Lösung erhalten, aus der bei 0,1 bar und 40°C das organische Lösungsmittel abdestilliert wurde. Nach Filtration wurde eine gelbliche,  
 25 praktisch klare wäßrige Harzlösung erhalten. Festkörpergehalt: 32 Gew.-% (1 Stunde bei 125°C).

b) Herstellung einer Polymerisatdispersion

30 In einen Reaktor, ausgerüstet mit Rührer, Rückflußkühler, Innenthermometer und Dosiervorrichtung für die Monomeren, sowie den Initiator, wurden 705 g der in a)

erhaltenen wäßrigen (32 %igen) Dispersion und 196 g Wasser gefüllt. Diese Mischung wurde unter Rühren auf 80°C erwärmt und eine Lösung von 0,5 g Ammoniumperoxydisulfat in 35 g Wasser zugesetzt. 5 Minuten nach der Zugabe des Initiators wurden 35 g einer Monomerenmischung aus 125 g Methylmethacrylat, 94 g n-Butylacrylat und 17 g Glycidylmethacrylat zugesetzt und nach weiteren 15 Minuten Vorpolymerisation wurde die verbliebene Monomermenge über 2 Stunden zudosiert. 10 Minuten nach Beendigung der Zugabe wurden weitere 0,2 g Ammoniumperoxydisulfat, gelöst in 10 g Wasser, innerhalb von 10 Minuten zugesetzt und der Ansatz noch 2 Stunden bei 80°C gerührt, um vollständigen Umsatz zu erzielen. Es resultierte eine stabile wäßrige Dispersion, die mit deionisiertem Wasser auf einen Feststoffgehalt von 40 Gew.-% eingestellt wurde.

#### Beispiel 2a (Herstellung einer Polyurethandispersion)

1005 g eines linearen Polyesters (aufgebaut aus Adipinsäure, Isophthalsäure und Hexandiol mit einer OH-Zahl von 102) werden auf 90°C erwärmt und es werden 1,8 g Trimethylolpropan sowie 393 g Isophorondiisocyanat zugesetzt. Bei 90°C wird umgesetzt bis die NCO-Zahl 3,8 beträgt. Nach Abkühlen auf 60°C werden eine Lösung aus 35,3 g Dimethylolpropionsäure, 26,1 g Triethylamin und 250 g N-Methylpyrrolidon zugegeben. Nach Erwärmen auf 80°C wird gehalten, bis eine NCO-Zahl von 1,5 erreicht ist. Es wird mit der molaren Menge deionisiertem Wasser gemischt und die Lösung wird bei 80°C gehalten, bis kein NCO mehr nachweisbar ist. Anschließend wird der Ansatz durch Zugabe von deionisiertem Wasser in eine wäßrige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 30 Gew.-% überführt.

#### Beispiel 2b (Herstellung einer wasserunlöslichen Celluloseester enthaltenden Polyurethandispersion)

1005 g eines linearen Polyesters (aufgebaut aus Adipinsäure, Isophthalsäure und Hexandiol mit einer OH-Zahl von 102) werden auf 90°C erwärmt und es werden 1,8 g

Trimethylolpropan sowie 393 g Isophorondiisocyanat zugesetzt. Bei 90°C wird umgesetzt bis die NCO-Zahl 3,8 beträgt. Nach Abkühlen auf 60°C werden eine Lösung aus 35,3 g Dimethylolpropionsäure, 26,1 g Triethylamin und 150 g N-Methylpyrrolidon zugegeben. Nach Erwärmen auf 80°C wird gehalten, bis eine NCO-Zahl von 1,5  
5 erreicht ist. Es wird mit der molaren Menge deionisiertem Wasser gemischt und die Lösung wird bei 80°C gehalten, bis kein NCO mehr nachweisbar ist. Eine Lösung von 36 g Celluloseacetobutyrat (Acetylgehalt 2 Gew.-%, Butyrylgehalt 52 Gew.-%) in 100 g N-Methylpyrrolidon wird homogen untergemischt. Anschließend wird der Ansatz durch Zugabe von deionisiertem Wasser in eine wässrige Dispersion mit einem Feststoffgehalt  
10 von 30 Gew.-% überführt.

Beispiel 3a (Herstellung einer Polyurethandispersion)

339 g eines Polyesters aus Adipinsäure, Hexandiol und Isophthalsäure (OH-Zahl 104)  
15 und 19 g Dimethylolpropionsäure werden in 160 g N-Methylpyrrolidon gelöst und auf 40°C erwärmt. Danach werden 125 g Isophorondiisocyanat so zugegeben, daß eine Reaktionstemperatur von 80°C nicht überschritten wird. Es wird so lange gehalten, bis ein NCO-Gehalt von 2 % (bezogen auf Festharz) bestimmt nach DIN 53 185 erreicht ist. Danach werden nacheinander 14,6 g 3-Aminopropyltriethoxysilan und 16,2 g  
20 Diethanolamin zugegeben. Die Reaktionsmischung wird solange bei 80°C gehalten bis keine freien NCO-Gruppen mehr nachweisbar sind (Titration). Zur Neutralisation wird eine Mischung von 12,6 g Triethylamin und 12,6 g deionisiertem Wasser zugegeben und gut eingearbeitet. Anschließend wird der Ansatz durch Zugabe von deionisiertem Wasser in eine wässrige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 30 Gew.-% überführt.

25

Beispiel 3b (Herstellung einer wasserunlöslichen Celluloseester enthaltenden Polyurethandispersion)

339 g eines Polyesters aus Adipinsäure, Hexandiol und Isophthalsäure (OH-Zahl 104)  
30 und 19 g Dimethylolpropionsäure werden in 100 g N-Methylpyrrolidon gelöst und auf 40°C erwärmt. Danach werden 125 g Isophorondiisocyanat so zugegeben, daß eine

Reaktionstemperatur von 80°C nicht überschritten wird. Es wird so lange gehalten, bis ein NCO-Gehalt von 2 % (bezogen auf Festharz) bestimmt nach DIN 53 185 erreicht ist. Danach werden nacheinander 14,6 g 3-Aminopropyltriethoxysilan und 16,2 g Diethanolamin zugegeben. Die Reaktionsmischung wird solange bei 80°C gehalten bis 5 keine freien NCO-Gruppen mehr nachweisbar sind (Titration). Eine Lösung von 21 g Celluloseacetobutyrat (Acetylgehalt 2 Gew.-%, Butyrylgehalt 52 Gew.-%) in 60 g N-Methylpyrrolidon wird homogen untergemischt. Zur Neutralisation wird eine Mischung von 12,6 g Triethylamin und 12,6 g deionisiertem Wasser zugegeben und gut eingearbeitet. Anschließend wird der Ansatz durch Zugabe von deionisiertem Wasser in 10 eine wässrige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 30 Gew.-% überführt.

Beispiel 4a (Herstellung einer Dispersion eines methacrylierten Polyurethanharzes)

145,4 g eines Polyesters aus Adipinsäure, Neopentylglykol und Isophthalsäure (OH-Zahl: 109 mg KOH/g) und 8,0 g Dimethylolpropionsäure werden in 69,6 g N-Methylpyrrolidon gelöst und auf 40°C erwärmt. Danach werden 55,8 g Isophorondiisocyanat so zugegeben, daß eine Reaktionstemperatur von 80°C nicht überschritten wird. Es wird solange gehalten bis ein NCO-Gehalt von 2 % (bezogen auf Festharz und bestimmt nach DIN 53185) erreicht ist. Danach werden nacheinander 3,3 g 20 Diethanolamin, 12,2 g Dodecanol und 2,0 g Hydroxyethylmethacrylat zugegeben. Die Reaktionsmischung wird solange bei 80°C gehalten bis keine freien NCO-Gruppen mehr nachweisbar sind (Titration). Dann werden 128,0 g Methylmethacrylat zugegeben. Es werden 5,4 g Triethylamin und 5,4 g deionisiertes Wasser zugegeben und gut eingearbeitet. Nach der Zugabe von 864,0 g deionisierten Wassers erhält man eine feinteilige wässrige Dispersion. Nun werden 250,0 g Butylacrylat, 125,0 g tert.- 25 Butylacrylat und eine Lösung aus 62,0 g deionisierten Wassers und 2,0 g Ammoniumperoxodisulfat bei 80°C über 2 h kontinuierlich zugegeben. Anschließend wird 3 h bei 80°C gehalten und mit deionisiertem Wasser auf einen Festkörpergehalt von 30 Gew.-% eingestellt.

30

Beispiel 4b (Herstellung einer Dispersion eines einen wasserunlöslichen Celluloseester

enthaltenden methacrylierten Polyurethanharzes)

145,4 g eines Polyesters aus Adipinsäure, Neopentylglykol und Isophthalsäure (OH-Zahl: 109 mg KOH/g) und 8,0 g Dimethylolpropionsäure werden in 69,6 g N-Methylpyrrolidon gelöst und auf 40°C erwärmt. Danach werden 55,8 g

5 Isophorondiisocyanat so zugegeben, daß eine Reaktionstemperatur von 80°C nicht überschritten wird. Es wird solange gehalten bis ein NCO-Gehalt von 2 % (bezogen auf Festharz und bestimmt nach DIN 53185) erreicht ist. Danach werden nacheinander 3,3 g Diethanolamin, 12,2 g Dodecanol und 2,0 g Hydroxyethylmethacrylat zugegeben. Die Reaktionsmischung wird solange bei 80°C gehalten bis keine freien NCO-Gruppen 10 mehr nachweisbar sind (Titration). Eine Lösung von 29 g Celluloseacetobutyrat (Acetylgehalt 2 Gew.-%, Butyrylgehalt 52 Gew.-%) in 128 g Methylmethacrylat wird homogen untergemischt. Es werden 5,4 g Triethylamin und 5,4 g deionisiertes Wasser zugegeben und gut eingearbeitet. Nach der Zugabe von 864,0 g deionisierten Wassers erhält man eine feinteilige wäßrige Dispersion. Nun werden 250,0 g Butylacrylat, 125,0 15 g tert.-Butylacrylat und eine Lösung aus 62,0 g deionisierten Wassers und 2,0 g Ammoniumperoxodisulfat bei 80°C über 2 h kontinuierlich zugegeben. Anschließend wird 3 h bei 80°C gehalten und mit deionisiertem Wasser auf einen Festkörpergehalt von 30 Gew.-% eingestellt.

20 Beispiel 5 (Herstellung einer Aluminiumanteigung)

20,5 g einer handelsüblichen Aluminiumpaste (Metallgehalt 65%) werden mit einer Mischung aus 7,0 g Butoxyethanol und 14,0 g deionisiertem Wasser gut verrührt.

Danach werden 4,0 g der Bindemitteldispersion aus Beispiel 1 und 6,0 g der

25 Bindemitteldispersion aus Beispiel 2a, 10,0 g Butoxyethanol, 34,7 g deionisiertes Wasser und 3,0 g eines handelsüblichen Polyacrylsäureverdickers (Festkörpergehalt 8 Gew.-%) zugemischt. Mit Dimethylethanolamin wird auf einen pH-Wert von 6,3 eingestellt.

30 Beispiel 6 (Herstellung einer wäßrigen Schichtsilikatdispersion)

In eine vorgelegte Mischung aus 40 Teilen deionisiertem Wasser und 10 Teilen Butylglykol werden 3 Teile eines Schichtsilikats (Optigel SH der Firma Südchemie) eingestreut und unter dem Dissolver bei höchster Leistungsstufe dispergiert. Danach werden 40 Teile Melaminharz vom Hexamethoxymethylmelamin-Typ und 7 Teile deionisiertes Wasser homogen hinzugemischt.

5

### **Beispiele 7a-f Herstellung von Wasserbasislacken**

#### **Beispiel 7a (Vergleich)**

10

Durch homogenes Vermischen nachstehender Bestandteile wird ein Wasserbasislack (Grünmetallic) hergestellt:

19 Teile der 40 gew.-%igen wäßrigen Polymerisatdispersion aus Beispiel 1,  
15 17 Teile der 30 gew.-%igen wäßrigen Polyurethandispersion aus Beispiel 2a,  
28 Teile deionisiertes Wasser,  
8 Teile Polyacrylsäureverdicker (mit Dimethylethanolamin auf pH 7,5 eingestellt,  
Festkörpergehalt 8 Gew.-%),  
5 Teile einer grünen Pigmentanreibung gemäß EP-B-0 581 211, Herstellungsbeispiel 10  
20 (Pigmentgehalt 20 Gew.-% eines chlorierten Phthalocyaninpigments),  
4 Teile der Aluminiumanteigung aus Beispiel 5,  
3 Teile der wäßrigen Schichtsilikatdispersion aus Beispiel 6,  
9 Teile Butylglykol,  
0,5 Teile eines handelsüblichen Entschäumers auf Acetylendiol-Basis,  
25 1 Teil Polypropylenglykol (Hydroxylzahl 125 mg KOH/g),  
5,5 Teile deionisiertes Wasser.

200 g des Wasserbasislacks (eingestellt auf eine Anfangsviskosität von 35 Sekunden, AK4) wurden in ein 250 ml Schraubdeckelglas gefüllt und 4 Wochen verschlossen bei  
30 40°C gelagert. Nach der Lagerung betrug die AK4-Viskosität 49 Sekunden.

100 ml des Wasserbasislacks wurden in einen 100 ml-Standzylinder eingefüllt und 1 Woche bei 20°C verschlossen gelagert. Nach einer Woche hatten sich 3 ml überstehende Flüssigkeit ausgebildet.

5 Beispiel 7b (Vergleich)

Beispiel 7a wird wiederholt mit dem Unterschied, daß anstelle von 17 Teilen der Polyurethandispersion aus Beispiel 2a 17 Teile der Polyurethandispersion aus Beispiel 3a verwendet werden.

10

Die AK4-Viskosität stieg nach 4-wöchiger Lagerung bei 40°C von 35 Sekunden auf 45 Sekunden.

Im Standzylinder bildeten sich 3 ml überstehende Flüssigkeit.

15

Beispiel 7c (erfindungsgemäß)

Beispiel 7a wird wiederholt mit dem Unterschied, daß anstelle von 17 Teilen der Polyurethandispersion aus Beispiel 2a 17 Teile der wasserunlöslichen Celluloseester enthaltenden Polyurethandispersion aus Beispiel 2b verwendet werden.

20 Die AK4-Viskosität stieg nach 4-wöchiger Lagerung bei 40°C von 35 Sekunden auf 42 Sekunden.

25

Im Standzylinder bildete sich keine überstehende Flüssigkeit.

Beispiel 7d (erfindungsgemäß)

Beispiel 7a wird wiederholt mit dem Unterschied, daß anstelle von 17 Teilen der Polyurethandispersion aus Beispiel 2a 17 Teile der wasserunlöslichen Celluloseester enthaltenden Polyurethandispersion aus Beispiel 3b verwendet werden.

Die AK4-Viskosität stieg nach 4-wöchiger Lagerung bei 40°C von 35 Sekunden auf 42 Sekunden.

5 Im Standzylinder bildete sich keine überstehende Flüssigkeit.

Beispiel 7e (Vergleich)

Durch homogenes Vermischen nachstehender Bestandteile wird ein Wasserbasislack  
10 (Grünmetallic) hergestellt:

12,3 Teile der 40 gew.-%igen wäßrigen Polymerisatdispersion aus Beispiel 1,  
26 Teile der 30 gew.-%igen wäßrigen Dispersion eines methacrylierten  
Polyurethanharzes aus Beispiel 4a,  
15 25,7 Teile deionisiertes Wasser,  
8 Teile Polyacrylsäureverdicker (mit Dimethylethanolamin auf pH 7,5 eingestellt,  
Festkörpergehalt 8 Gew.-%),  
5 Teile einer grünen Pigmentanreibung gemäß EP-B-0 581 211, Herstellungsbeispiel 10  
(Pigmentgehalt 20 Gew.-% eines chlorierten Phthalocyaninpigments),  
20 4 Teile der Aluminiumanteigung aus Beispiel 5,  
3 Teile der wäßrigen Schichtsilikatdispersion aus Beispiel 6,  
9 Teile Butylglykol,  
0,5 Teile eines handelsüblichen Entschäumers auf Acetylendiol-Basis,  
1 Teil Polypropylenglykol (Hydroxylzahl 125 mg KOH/g),  
25 5,5 Teile deionisiertes Wasser.

200 g des Wasserbasislacks (eingestellt auf eine Anfangsviskosität von 35 Sekunden,  
AK4) wurden in ein 250 ml Schraubdeckelglas gefüllt und 4 Wochen verschlossen bei  
40°C gelagert. Nach der Lagerung betrug die AK4-Viskosität 57 Sekunden.

30

100 ml des Wasserbasislacks wurden in einen 100 ml-Standzylinder eingefüllt und 1

Woche bei 20°C verschlossen gelagert. Nach einer Woche hatte sich 1 ml überstehende Flüssigkeit ausgebildet.

Beispiel 7f (erfindungsgemäß)

5

Beispiel 7e wird wiederholt mit dem Unterschied, daß anstelle von 26 Teilen der wäßrigen Dispersion eines methacrylierten Polyurethanharzes aus Beispiel 4a 26 Teile der wäßrigen Dispersion eines einen wasserunlöslichen Celluloseester enthaltenden methacrylierten Polyurethanharzes aus Beispiel 4b verwendet werden.

10

Die AK4-Viskosität stieg nach 4-wöchiger Lagerung bei 40°C von 35 Sekunden auf 50 Sekunden.

Im Standzylinder bildete sich keine überstehende Flüssigkeit.

15

Beispiel 8a-f (Herstellung von Basislack/Klarlack-Zweischichtlackierungen)

Die Wasserbasislacke aus Beispiel 7a-f werden jeweils auf ein übliches, phosphatiertes und durch kathodische Tauchlackierung und mit Füller vorbeschichtetes

20

Karosserieblech durch Spritzen in einer Trockenschichtdicke von 16 µm aufgebracht. Nach 5 min. Ablüften bei 80°C wird mit einem handelsüblichen Zweikomponenten-Polyurethan-Klarlack durch Druckluftspritzen in einer Trockenschichtdicke von 40 µm überlackiert und 20 min. bei 140°C (Objekttemperatur) eingearbeitet.

25

Die erhaltenen Zweischichtlackierungen wurden einer 2000-stündigen Kurzzeitbewitterung (VDA 621-430 (E), Weather-O-meter, Gerät: WOM-Sunshine) unterworfen. Anschließend wurde nach TNO-Standard auf Rißbildung untersucht. Bei keiner der Lackierungen wurde Rißbildung beobachtet.

30

Die Metalliceffektausbildung wurde unter Verwendung des von der Firma BYK-Gardner vertriebenen Meßgeräts Micrometallic<sup>R</sup> durch Messung der Helligkeit L\*25°

(Helligkeit im L\*,a\*,b\*-Farbraum, gemessen unter einem Winkel von 25 Grad zum Glanz) bestimmt: Lackierung 8a, 84; Lackierung 8b, 85; Lackierung 8c, 86; Lackierung 8d, 87; Lackierung 8e, 84; Lackierung 8f, 87.

H 33 512

E. I. du Pont de Nemours and Company

**Patentansprüche:**

5

1. Wässrige Bindemitteldispersion auf Basis von Polyurethanharzen, die (meth)acryliert sein können, dadurch gekennzeichnet, daß die gegebenenfalls (meth)acrylierten Polyurethandispersionsteilchen 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf ihren Festkörpergehalt, eines oder mehrerer wasserunlöslicher Celluloseester enthalten.
2. Wässrige Bindemitteldispersion nach Anspruch 1, erhältlich durch Vermischen von wasserunlöslichem Celluloseester mit gegebenenfalls (meth)acryliertem Polyurethanharz in Abwesenheit wesentlicher Wassermengen und anschließendes Überführen in die Wasserphase.
3. Wässrige Bindemitteldispersion nach Anspruch 1, erhältlich durch Vermischen von wasserunlöslichem Celluloseester mit Polyurethanharz, anschließende (Meth)acrylierung vor der Zugabe wesentlicher Wassermengen und anschließendes Überführen in die Wasserphase.
4. Wässrige Bindemitteldispersion nach Anspruch 1, erhältlich durch Vermischen von Polyurethanharz in nicht-wässriger Phase mit wasserunlöslichem Celluloseester, Überführen in die Wasserphase und anschließendes (Meth)acrylieren in der wässrigen Dispersion.
5. Verfahren zur Herstellung der wässrigen Bindemitteldispersion nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch Vermischen von wasserunlöslichem Celluloseester mit gegebenenfalls (meth)acryliertem Polyurethanharz in Abwesenheit wesentlicher Wassermengen und anschließendes Überführen in die Wasserphase.

10

15

20

25

30

6. Verfahren zur Herstellung der wäßrigen Bindemitteldispersion nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch Vermischen von wasserunlöslichem Celluloseester mit Polyurethanharz, anschließende (Meth)acrylierung vor der Zugabe wesentlicher Wassermengen und anschließendes Überführen in die Wasserphase.

5

7. Verfahren zur Herstellung der wäßrigen Bindemitteldispersion nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch Vermischen von Polyurethanharz in nicht-wäßriger Phase mit wasserunlöslichem Celluloseester, Überführen in die Wasserphase und anschließendes (Meth)acrylieren in der wäßrigen Dispersion.

10

8. Wäßriges Überzugsmittel, enthaltend eine oder mehrere Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 4.

15

9. Verfahren zur Mehrschichtlackierung eines Substrats, durch Auftrag einer Basislackschicht und anschließend einer Klarlackschicht auf das gegebenenfalls vorbeschichtete Substrat, dadurch gekennzeichnet, daß man die Basislackschicht aus einem Überzugsmittel gemäß Anspruch 8 erstellt.

20

10. Verwendung der wäßrigen Bindemitteldispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 4 bei der Herstellung von Mehrschichtlackierungen, insbesondere von Kraftfahrzeugen oder deren Teilen.

11. Mit einem Mehrschichtüberzug versehenes Substrat, erhalten nach dem Verfahren von Anspruch 9.

25

H 33 512

E. I. du Pont de Nemours and Company

**Zusammenfassung:**

5

Für die Herstellung von Überzugsmitteln für Mehrschichtlackierungen geeignete  
wässrige Bindemitteldispersion auf Basis von Polyurethanharzen, die (meth)acryliert  
sein können, wobei die gegebenenfalls (meth)acrylierten Polyurethandispersionsteilchen  
0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf ihren Festkörpergehalt, wasserunlöslicher Celluloseester  
10 enthalten.